



Koaxiální odstředivé zvlákňování

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály
Autor práce: **Jan Doškář**
Vedoucí práce: Ing. Lenka Blažková





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering



Coaxial centrifugal spinning

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil
Study branch: 3106R016 – Textile Technologies, Materials and Nanomaterials
Author: **Jan Doškář**
Supervisor: Ing. Lenka Blažková



Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Doškář**

Osobní číslo: **T13000309**

Studijní program: **B3107 Textil**

Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**

Název tématu: **Koaxiální odstředivé zvlákňování**

Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Rešerše na téma koaxiální elektrostatické a odstředivé zvlákňování vláken
2. Výběr vhodných zvlákňovacích materiálů pro koaxiální odstředivé zvlákňování
3. Návrh a realizace zvlákňovací jednotky pro koaxiální odstředivé zvlákňování
4. Provedení prvotních zvlákňovacích experimentů a pokus o analýzu vytvořených vláken
5. Diskuse získaných výsledků a vyvození závěrů



Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Padron, S. et al.: Experimental study of nanofiber production through forspinning. Journal of Applied Physics, 2012
2. Sarkar, K. et al.: Electrospinning to Forcspinning. Materials Today, 2010.
3. Zhang, X. et al.: Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. Polymer Reviews, 2014.
4. Forward, K. M. et al.: Production of core/shell fibers by electrospinning from a free surface. Chemical Engineering Science, 2013.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Blažková

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **26. března 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **13. května 2016**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 26. března 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce, paní ing. Lence Blažkové a Doc. Evě Košťákové, za odborné vedení, technické připomínky a cenné rady, které mi v průběhu celé doby práce poskytovaly.

Dále děkuji panu PhDr. Pavlu Pokornému za technickou podporu, odbornou kritiku mých vlastních návrhů a osobní konzultace nejen při tvorbě nových zvláknovacích hlav.

Zvláštní poděkování patří mé rodině, především rodičům, za umožnění studia a nesmírnou podporu, kterou mi po celou dobu studia dávali. V neposlední řadě patří velký dík mé přítelkyni, která byla často první, kdo slýchal mé dojmy z prováděného výzkumu a psaní této práce.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá realizovatelností, případně nerealizovatelností, tvorby bikomponentních vláken typu jádro-plášť principem odstředivého zvlákňování. Možnost tvorby vláken touto metodou by znamenala levnější, jednodušší a produktivnější způsob, jak koaxiální vlákna vyrábět. V teoretické části jsou vypsány výhody odstředivého zvlákňování vzhledem k ostatním metodám produkce vláken. Součástí teoretické části je i popis důležitých částí zařízení, vstupních parametrů ovlivňujících tvorbu vláken a historie využití této metody. V praktické části jsou popsány jednotlivé experimenty lišící se použitými zvlákňovacími hlavami, elektrickým napětím a zvlákňovanými látkami od pigmentových barviv, přes kovové prášky až po akrylové a lihové barvy v kombinaci s polymerními roztoky, zejména s roztokem polyvinylbutyralu (PVB) rozpuštěným v etanolu. V průběhu experimentů byly použity celkem tři zvlákňovací jednotky.

Klíčová slova: koaxiální vlákna, vlákna jádro-plášť, odstředivé zvlákňování, rotorové zvlákňování, rotační zvlákňování, Forcespinning®,

Annotation

Thesis deals with the possibility, or impossibility, of production of bi-component fibers of the core-sheath by the principle of centrifugal spinning. Possibility of creating fibers by this method would mean a cheaper, simpler and more productive way coaxial fiber manufacture. In the theoretical section of thesis are the benefits of a centrifugal spinning relative to other production methods of fibers. The theoretical part is a description of the important parts of the device, input parameters affecting fiber formation and history of this method. The experimental part describes the various experiments with different materials used - from pigment dyes and metal powders through to acrylic and spirit paints in combination with polymer solutions and different spinnerets.

Keywords: centrifugal spinning, Forcespinning®, rotating spinning, rotor spinning, coaxial fiber, bicomponent fiber,

OBSAH

Seznam obrázků, tabulek a grafů	7
Úvod	10
1. Odstředivé zvlákňování	11
2. Parametry pro odstředivé zvlákňování	14
2.1 Procesní parametry	14
2.1.1 Zvlákňovací hlava	14
2.1.2 Kolektor	18
2.2 Materiálové parametry	19
2.2.1 Materiály	20
2.2.2 Viskozita	21
2.2.3 Odpařování rozpouštědla	22
2.2.4 Povrchové napětí	23
3. Bikomponentní vlákna	24
4. Experimentální výroba koaxiálních vláken odstředivým zvlákňováním	28
4.1 Materiál	28
4.2 Hladinové odstředivé zvlákňování	31
4.3 Konstrukce zvlákňovací hlavy	34
4.3.1 Zvlákňovací hlava č. 1	35
4.3.2 Zvlákňovací hlava č. 2	35
4.3.3 Zvlákňovací hlava č. 3	36
4.4 Beztryskové odstředivé zvlákňování dvou materiálů současně	38
4.5 Analýza snímků z optického mikroskopu	38
5. Diskuze	60
6. Závěr	62
Seznam literatury a jiných zdrojů	64

Seznam obrázků, tabulek a grafů

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování skelné vaty	13
Obrázek 2 – Schéma jednoduché tryskové diskontinuální zvlákňovací hlavy	15
Obrázek 3 – Trysková zvlákňovací hlava.....	15
Obrázek 4 – Jednoduchá zvlákňovací hlava pro odstředivé zvlákňování	15
Obrázek 5 – Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování	16
Obrázek 6 – Schéma kruhového tyčového elektrostatického kolektoru	19
Obrázek 7 – Schémata kolektorů	19
Obrázek 8 – Barusův efekt	22
Obrázek 9 – Perličkový efekt.....	23
Obrázek 10 – Typy a varianty bikomponentních vláken.....	24
Obrázek 11 – Schéma koaxiálního elektrostatického zvlákňování.....	25
Obrázek 12 – Elektrostatické hladinové zvlákňování koaxiálních vláken	25
Obrázek 13 – Přelavovací koaxiální elektrosponer.....	26
Obrázek 14 – Schéma tryskového koaxiálního zvlákňování	27
Obrázek 15 – Dutá uhlíková vlákna	27
Obrázek 16 – Strukturní vzorec PVB.....	28
Obrázek 17 – Strukturní vzorce polymerů.....	29
Obrázek 18 – Akrylové barvy Tamiya a prášky kovů.....	30
Obrázek 19 – Zařízení pro odstředivé zvlákňování	32
Obrázek 20 – Schéma a snímek tvorby vláken z polymerního filmu	32
Obrázek 21 – Zvlákňovací hlava č. 1	35
Obrázek 22 – Zvlákňovací hlava č. 2	36
Obrázek 23 – Zvlákňovací hlava č. 3	37
Obrázek 24 – Snímek vzorku 20x 1-1.....	39
Obrázek 25 – Snímek vzorku 10x 1-3.....	40
Obrázek 26 – Snímek vzorku 10x 1-4.....	40
Obrázek 27 – Snímek vzorku 10x 1-5.....	41
Obrázek 28 – Snímek vzorku 10x 2-1.....	42
Obrázek 29 – Snímek vzorku 10x 2-2.....	43
Obrázek 30 – Snímek vzorku 10x 2-3.....	44

Obrázek 31 – Snímek vzorku 10x 2-8.....	45
Obrázek 32 – Snímek vzorku 20x 2-9a.....	45
Obrázek 33 – Snímek vzorku 20x 2-9b.....	46
Obrázek 34 – Snímek vzorku 10x 3-2.....	47
Obrázek 35 – Snímek vzorku 20x 3-5.....	48
Obrázek 36 – Snímek vzorku 20x 3-6 ve vodě.....	48
Obrázek 37 – Snímek vzorku 20x 4-1 ve vodě.....	50
Obrázek 38 – Snímek vzorku 20x 4-3 ve vodě.....	50
Obrázek 39 – Snímek vzorku 20x 4-4 ve vodě.....	51
Obrázek 40 – Snímek vzorku 20x 5-8.....	52
Obrázek 41 – Snímek vzorku 20x 6-3.....	53
Obrázek 42 – Snímek vzorku 20x 6-4.....	54
Obrázek 43 – Snímek vzorku 10x 6-6.....	54
Obrázek 44 – Snímek vzorku 20x 7-3a ve vodě.....	55
Obrázek 45 – Snímek vzorku 20x 7-3b ve vodě.....	56
Obrázek 46 – Snímek vzorku 10x 7-5 ve vodě.....	57
Obrázek 47 – Snímek vzorku 10x 8-2.....	58
Obrázek 48 – Snímek vzorku 20x 8-6a.....	59
Obrázek 49 – Snímek vzorku 10x 8-6b.....	59
Obrázek 50 – Návrh vícedílné „štěrbinové“ zvlákňovací hlavy.	61
Obrázek 51 – Schéma předpokládané funkce zvlákňovací hlavy.....	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Parametry experimentu č. 1.....	39
Tabulka 2 – Parametry experimentu č. 2.....	42
Tabulka 3 – Parametry experimentu č. 3.....	47
Tabulka 4 – Parametry experimentu č. 4.....	49
Tabulka 5 – Parametry experimentu č. 6.....	52
Tabulka 6 – Parametry experimentu č. 7.....	55
Tabulka 7 – Parametry experimentu č. 8.....	58

Seznam použitých symbolů a zkratk

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
PA6	polyamid 6
PA6.6	polyamid 6.6
PAN	polyakrylonitril
PBT	polybutylentereftalát
PCL	polykaprolakton
PEO	polyethylenoxid
PGA	kyselina polyglykolová
PLA	kyselina polymléčná
PMMA	polymethylmetakrylát
PVA	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVDF	polyvinylidenfluorid
PVP	polyvinylpyrrolidon
cm	centimetr
ot/min	otáčky za minutu
g/mol	gram na mol
hm. %	hmotnostní procento
mm	milimetr
nm	nanometr
V	volt
°C	stupeň Celsia
%	procento
μm	mikrometr

Úvod

Koaxiální vlákna se v současné době nejčastěji vyrábí pomocí elektrostatického zvlákňování – k jejich výrobě dochází dloužením vláken vlivem elektrostatického pole, kdy jsou vlákna vytahována ze složené trysky nebo z povrchu polymerního roztoku. Nevýhodami jsou relativně nízká produktivita a nutnost zajištění velkého rozdílu elektrického napětí mezi zvlákňovací tryskou a kolektorem, aby se začala vlákna tvořit. Odstředivé zvlákňování, oproti tomu, nabízí relativně vyšší produktivitu, jelikož není omezeno jen na zvlákňovací trysky. K tomu disponuje i relativně nižšími pořizovacími a provozními náklady, protože není nutné složité výroby zvlákňovacích trysek, použití vodivých materiálů ani vysokého elektrického napětí. Jediným problémem u odstředivého zvlákňování mohou být náklady spojené s výrobou složitější zvlákňovací hlavy.

Bakalářská práce má za cíl zjistit realizovatelnost výroby koaxiálních vláken, bikomponentních vláken typu „jádro-plášť“, odstředivým způsobem. Metoda koaxiálního odstředivého zvlákňování není zatím více prozkoumána. Dosud jsou známy publikace, které popisují výrobu dutých vláken pomocí karbonizace prekurzorových vláken, vyrobených metodou „tryskového“ odstředivého zvlákňování. Tato bakalářská práce je ale pravděpodobně první prací zabývající se výrobou koaxiálních vláken pomocí „hladinového“ („beztryskového“) odstředivého zvlákňování. V rámci bakalářské práce bylo částečně čerpáno z poznatků o hladinovém elektrostatickém zvlákňování a dále pak z literatury popisující metodu „tryskového“ a „hladinového“ odstředivého zvlákňování. V teoretické části je uvedena historie odstředivého zvlákňování včetně parametrů, které mají vliv na utváření vláken právě při odstředivém zvlákňování. Také jsou zde zmíněna současná využití odstředivého zvlákňování, mimo jiné například pro tvorbu prekurzoru pro uhlíková vlákna.

Praktická část, obsahově rozsáhlejší úsek práce, je zaměřena na provedení řady experimentů, během kterých bylo snahou zjistit, zda je možné vyrobit vlákna typu „jádro-plášť“. Za tímto účelem byly zkonstruovány různé zvlákňovací hlavy, na kterých byly zvlákňovány různé kombinace polymerních roztoků a barviv. Všechny vyrobené vlákenné vzorky byly analyzovány zejména pomocí optické mikroskopie. Významnou část práce tvoří právě snímky z optické mikroskopie doplněné vysvětlujícím komentářem. Tato bakalářská práce může v budoucnu posloužit k vývoji metody „hladinového“ koaxiálního odstředivého zvlákňování, a to především při vývoji nových zvlákňovacích hlav, např. pro „vícekomponentní“ vlákna.

1. Odstředivé zvlákňování

Submikronová vlákna jsou v dnešní době důležitou třídou materiálu, která má široké uplatnění ve velkém množství výrobků jako například filtry, hygienické a ochranné pomůcky, v medicíně, v kompozitech apod. Submikronová vlákna lze definovat jako vlákna, jejichž nejméně jeden rozměr se pohybuje v rozměrech stovek nanometrů[2]. Velmi rozšířenou technologií výroby vláken je v současnosti tzv. electrospinning (elektrostatické zvlákňování), avšak produktivita této technologie není vysoká a je zapotřebí vysokého elektrického napětí. Ostatní metody výroby vláken jsou většinou složité a k vyrobení vláken může být zapotřebí speciálních polymerů.[1][2][3][4][5]

Odstředivé zvlákňování, též nazývané Forcespinning®[1][4][6] nebo rotační zvlákňování[1], je relativně jednoduchou[1][5] alternativní metodou výroby mikrovláken, submikronových vláken a nanovláken. Mezi přednosti této metody patří především relativně vysoká produktivita, která v laboratorních podmínkách přesahovala 1g/min na každou trysku zvlákňovací hlavy [3][6]. Další výhodou odstředivého zvlákňování je možnost použití většího množství materiálů, jelikož není omezen jen na materiály s vysokou dielektrickou konstantou (např. fluopolymery) [1][5]. Odstředivým zvlákňováním je možné zvlákňovat kromě roztoků polymerů i jejich taveniny. Neméně důležitou výhodou jsou i relativně nízké náklady v porovnání s elektrostatickým zvlákňováním. [1][3][4][5][6][7][8]

Začátek procesu odstředivého zvlákňování začíná aplikací polymerního roztoku (nebo taveniny), na rotační zvlákňovací hlavu – tzv. spinneretu. Následně zvlákňovací hlava začne rotovat kolem své osy. Vlivem rotace dojde ke vzniku odstředivých sil a k nestabilitě na povrchu roztoku/taveniny. Jakmile je dosaženo kritické rychlosti rotace, odstředivé síly překonají povrchové napětí roztoku/taveniny[1][5] a Rayleigh-Taylorova nestabilita způsobí formování tenkých proudů polymerního roztoku (takzvaných trysek¹) na obvodové hraně zvlákňovací hlavy [8]. Trysky jsou následně dlouženy, případně ochlazovány a vlivem proudění vzduchu je intenzivně odpařováno rozpouštědlo[5][9]. Vzniklá vydloužená vlákna jsou zachycována na povrchu kolektoru, kde vlákna dosychají, případně tuhnou, čímž se doformují vlákna[5]. Při odstředivém zvlákňování není zapotřebí vysokého elektrického napětí,

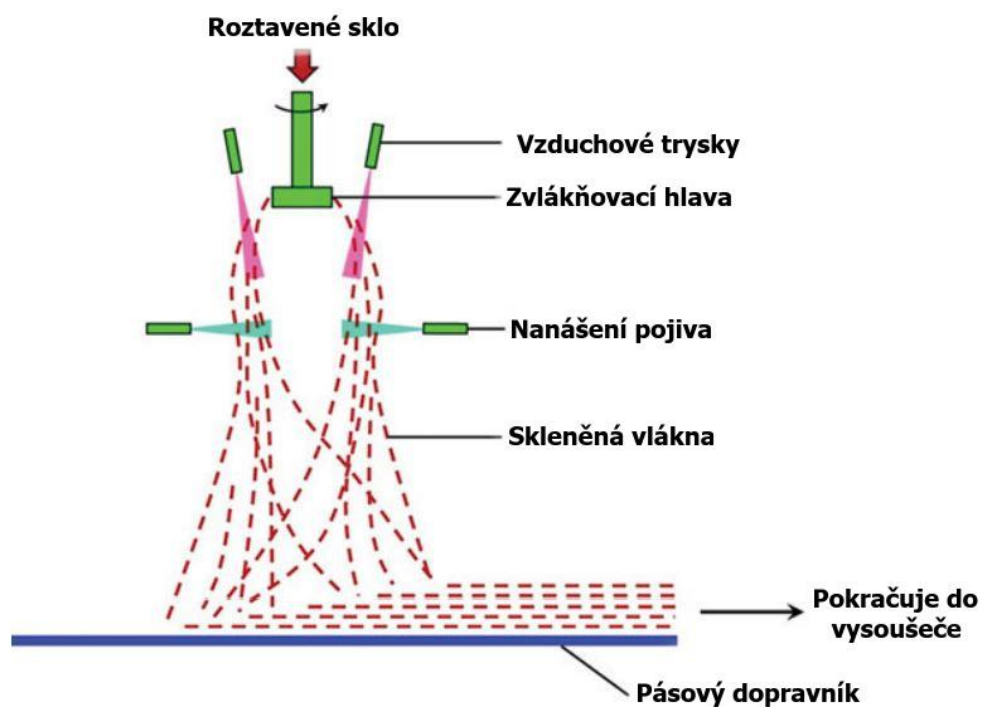
¹ Tryska v tomto případě nevyjadřuje zvlákňovací trysku ale proud polymerního roztoku unášený vzduchem

které je potřeba právě u elektrostatického zvlákňování, čímž se mimo snížení nákladů zvyšuje i bezpečnost[5].[1][3][5][6][8][9]

Historie odstředivého zvlákňování

Odstředivé zvlákňování není úplně novou a ani složitou technologií. V dnešní době ji zná každé dítě, sice ne jako vlákna z plastů ale cukru – jako cukrovou vatu. Cukrová vata je vyrobena odstředivým zvlákňováním roztaveného cukru. Některé prameny datují její vznik už do Itálie 15. století. Ovšem první zdokumentovaný stroj na výrobu této dětské pochutiny pochází z konce 19. století, roku 1897 byl stroj vyroben a oficiálně představen roku 1904 s názvem „Fairy Floss“. [10]

Průmyslového využití se odstředivého zvlákňování dočkalo až v 2. polovině minulého století pro výrobu skleněných vláken o průměru větším než 1 μm . Na území ČR byla tato vlákna označována jako skelná vata a jejich aplikace byla především tepelná izolace budov nebo filtrace. Na obrázku č. 1 je schéma stroje pro odstředivé zvlákňování skelné vaty. Proud roztaveného skla je přiváděn do zvlákňovací hlavy, což je rotující válcová nádoba s několika tisíci otvory rozmístěnými po plášti válce. Pro udržení skla v kapalném stavu je zvlákňovací hlava temperována na 900-1100°C [1]. Rychlost rotace se pohybuje od 2000 do více než 3000 ot/min [1]. Odstředivé síly, vzniklé touto rotací, způsobují protlačování roztaveného skla skrze otvory v plášti zvlákňovací hlavy, kde se po protlačení trysky skla ochlazují, formují ve vlákna a při délce několika centimetrů se odlamují a dopadají na pásový dopravník. Na vrstvu zformovaných vláken je následně nastříkána vrstva pojiva a jsou dopravníkem dovedena do sušičky, kde se vysuší pojivo. Takto vytvořená skelná vata může být nařezána v potřebné šířce i délce pro různé účely použití. [1]



Obrázek 1 - Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování skelné vaty[1]

Odstředivé zvlákňování bylo široce používáno pro výrobu skelné vaty, jeho použití pro výrobu polymerních vláken, především polymerních nanovláken se datuje do 90. let 20. století [1]. Několik společností, např. BASF Aktiengesellschaft[1], Owens Corning Fiberglass Technology [1] a Akzo Nobel NV [1], zkoušelo použít rotační zvlákňování pro výrobu polymerních vláken a mají své patenty na zvlákňovací hlavy. V posledních několika letech přišla firma FibeRio Technology Corporation [1] se stroji využívajícími odstředivého zvlákňování k výrobě velkého množství polymerních nanovláken (Cyclone FE 1.1 M/S [1] a Cyclone FS 1.1[1]). Stroje jsou založeny na technologii nazývané Forcespinning® [1] – The Force For Nanofibers®[1], tuto technologii vytvořili Lozano a Sarkar na Texaské Univerzitě v Pan American [1]. Forcespinning® využívá vysoké rychlosti rotace zvlákňovací hlavy a umožňuje použít velké množství polymerů na výrobu nanovláken. [1][9]

2. Parametry pro odstředivé zvlákňování

Vznik vláken procesem odstředivého zvlákňování může být ovlivněn řadou vlivů. Obecně lze tyto vlivy rozdělit na procesní (průměr a geometrie zvlákňovací hlavy a trysek, rychlost rotace, typ a vzdálenost kolektoru) a materiálové (viskozita polymerního roztoku, povrchové napětí, molekulová hmotnost, rozpouštědlo, typ polymeru). [1][3][5][6]

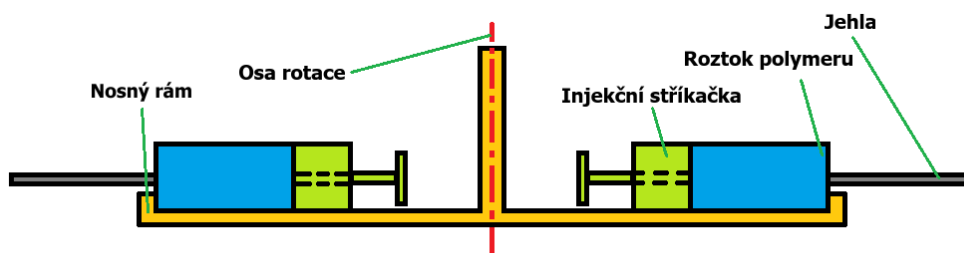
2.1 Procesní parametry

Procesní parametry v podstatě tvoří zařízení pro odstředivé zvlákňování. Zařízení pro odstředivé zvlákňování se nejčastěji skládá ze zdroje elektrické energie, pohonné jednotky, zvlákňovací hlavy, kolektoru a nosné konstrukce. [3][5][6]

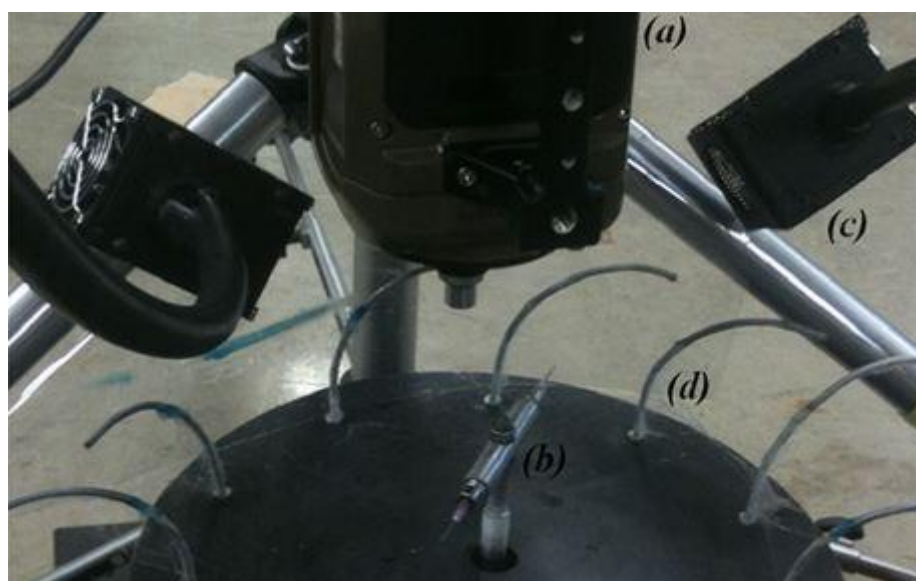
2.1.1 Zvlákňovací hlava

Zvlákňovací hlava je bezesporu nejdůležitější částí celého zařízení, mající nejvýraznější vliv na tvar vláken. Od tvaru zvlákňovací hlavy se odvíjí, vlivem její rotace, odstředivá síla. Jedná se o rotační díl, který může mít různý tvar - od jednoduchých plochých talířů a disků [3] až po složité sestavené z více dílů. Zvlákňovací hlavy lze rozdělit na tryskové (obr. 2 a 3) a „beztryskové“ (obr. 4 a 5). Polymerní roztok je nejčastěji přiváděn v ose zvlákňovací hlavy. [1][3][5][6]

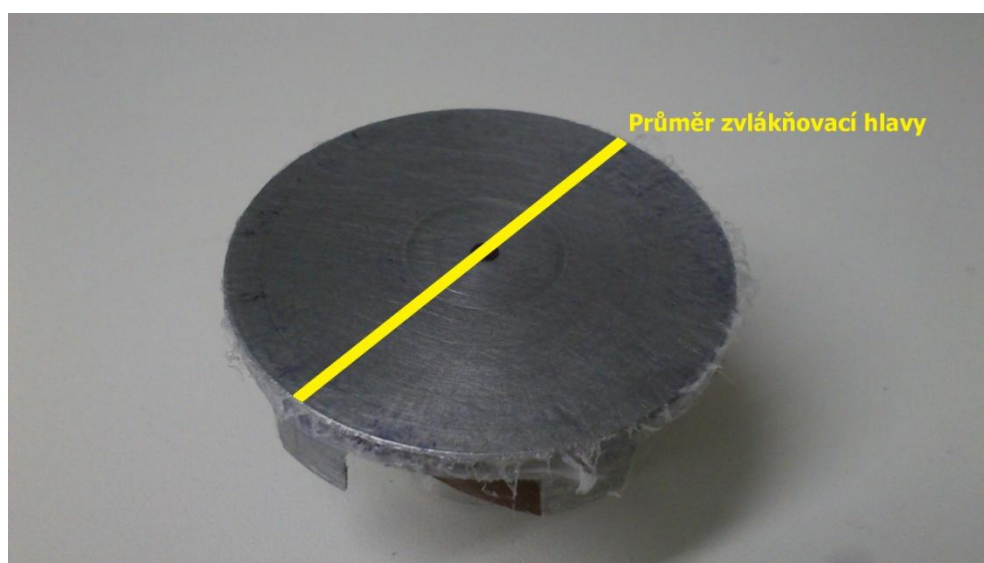
Při zvlákňování z taveniny lze zvlákňovací hlavu i vyhřívat [3], aby nedocházelo k tunutí taveniny ještě před odtržením. Vyhřívání lze zajistit například odporovou topnou spirálou zakomponovanou do zvlákňovací hlavy. Lopatky, patrné na obr. 4, na spodní části zvlákňovací hlavy zvyšují proudění vzduchu a usnadňují přenos vláken od zvlákňovací hlavy na kolektor. [1][3]



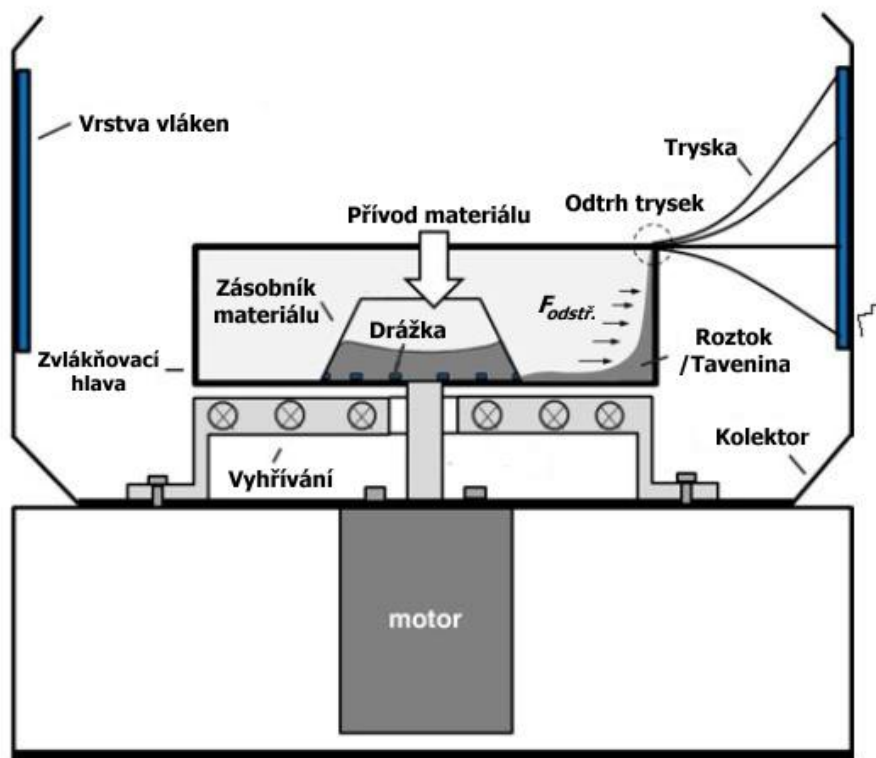
Obrázek 2 - Schéma jednoduché tryskové diskontinuální zvlákňovací hlavy pro odstředivé zvlákňování (Liberec 2. 10. 2015)



Obrázek 3 – Trysková zvlákňovací hlava (b), rychlokamera (a), osvětlení (c) a kolektor (d) [6]



Obrázek 4 – Jednoduchá zvlákňovací hlava pro odstředivé zvlákňování s vyznačeným průměrem zvlákňovací hlavy (Liberec 5. 9. 2015)



Obrázek 5 – Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování s možností vyhřívání zvlákňovací hlavy pro zvlákňování z polymerních tavenin [3]

Parametr určující zvlákňovací hlavu je její průměr. Průměr zvlákňovací hlavy je rozměr, ve kterém dochází k odtrhování proudů (trysek) polymerního roztoku od zvlákňovací hlavy, viz obr 4 a 5. V případě „beztryskových“ zvlákňovacích hlav se nejčastěji jedná o jejich obvod, resp. obvodovou hranu.

Směrem od osy rotace, až po obvod zvlákňovací hlavy, dochází k růstu odstředivých sil a k předtvarování vláken formou pramenů roztoku/taveniny. V obvodu zvlákňovací hlavy je největší obvodová rychlost a současně zde působí největší odstředivé síly. V těchto místech dochází k odtrhu pramenů a vzniku trysek z polymerních roztoků.

Rychlost rotace zvlákňovací hlavy

Rychlost rotace má nezanedbatelný vliv na odstředivé síly. Společně s průměrem zvlákňovací hlavy určuje jejich velikost. Velikost odstředivé síly $F_{odstř}$ lze popsat vztahem:

$$F_{odstř} = \frac{m\omega^2 D}{2} \quad (1)$$

Kde m je hmota roztoku, ω rychlost rotace zvlákňovací hlavy a D průměr zvlákňovací hlavy. Aby docházelo k tvorbě vláken z trysek nebo pramenů polymerního roztoku po obvodu zvlákňovací hlavy, je nezbytné dosáhnout potřebné velikosti odstředivé síly k překonání povrchového napětí roztoku/taveniny. Proto je nutné dosáhnout potřebnou rychlost rotace. Různé zvlákňované roztoky mají různá povrchová napětí a tím se liší i síly potřebné pro vznik vláken. [1][5]

Pokud je rychlost rotace příliš vysoká, trysky roztoku se začnou přerušovat a namísto vláken se tvoří kuličky, v jiném případě dojde ke zkrácení dráhy trysek a doby letu vláken, následkem čehož se vlákna dostatečně nevydlouží. V případě, že je rychlost rotace nízká, odstředivé síly nedosáhnou potřebné velikosti k překonání povrchového napětí, nedojde k tvorbě trysek a roztok se od zvlákňovací hlavy odtrhne ve formě kapek. Rychlost rotace se pohybuje mezi 3000 a 12 000 ot/min [1]. [1][6][8]

Průměr zvlákňovací trysky

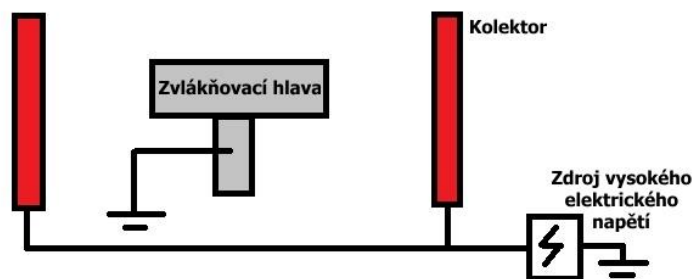
Mimo „beztryskové“ zvlákňovací hlavy se mohou zvlákňovací hlavy osazovat i množstvím zvlákňovacích trysek. Průměr otvoru zvlákňovací trysky, kterým prochází polymerní roztok / tavenina, má vliv na průměr vláken. Snížením průměru otvoru zvlákňovací trysky se snižuje množství procházejícího roztoku čímž lze vyrobit jemnější vlákna[1]. Při snižování průměru otvoru od 1 mm do 0,4 mm se průměrná hodnota průměru vláken snižovala z 895 nm do 665 nm[1], z čehož vyplývá: pokud je požadavek na nanovlákna o co nejmenším průměru, je nutné používat co nejmenší trysky. Avšak v případě, kdy je průměr trysky příliš malý, nedochází k průchodu roztoku tryskou a tím nedochází ke vzniku trysek a vlákna se netvoří[1]. [1][6]

2.1.2 Kolektor

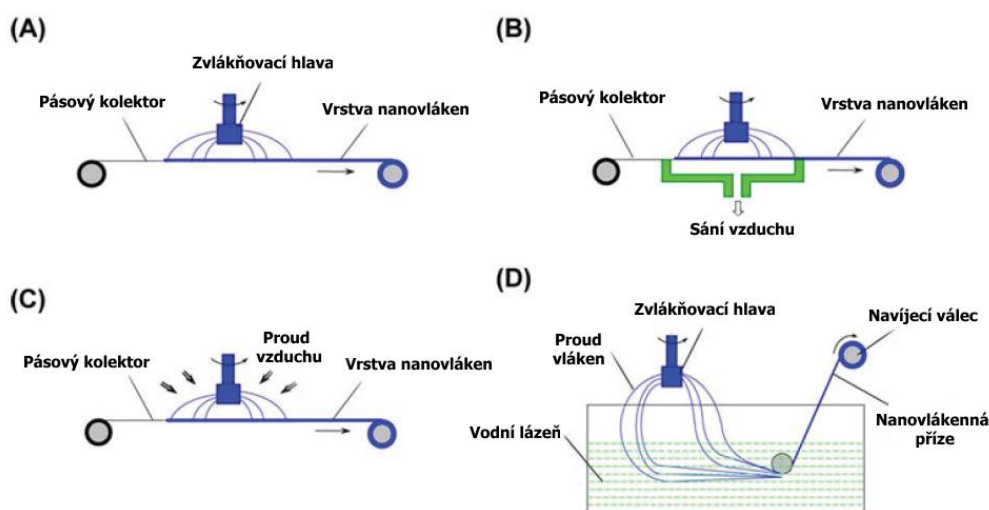
Hlavním účelem kolektoru je zachycovat vydloužená vlákna a umožnit jejich sejmutí ze stroje nebo jejich doprava k dalšímu zpracování. Stejně jako zvlákňovací hlavy, i kolektory mohou být různého provedení – kruhový nebo kontinuální pásový. Jako jednoduchý kruhový kolektor poslouží i soustava tyčí rozmístěných do kruhu kolem zvlákňovací hlavy v pravidelných rozestupech a potřebné vzdálenosti od zvlákňovací hlavy. Na kolektor může být přiváděno elektrické napětí stejně jako u zvlákňování elektrostatického, obr 6. [1][6]

Při kontinuální výrobě vrstvy vláken je úspěšně využíváno kolektorů ve formě pohyblivých pásů pod zvlákňovací hlavou. Vytvořená vlákna působením gravitačních sil dopadají na sběrný pás, kde tvoří souvislou vrstvu netkané textilie (obr. 7A). Existuje více možností, lišících se tvarem nebo způsobem, jakým je realizován přenos a sběr vláken od zvlákňovací hlavy na kolektor. Může být použito stejných kolektorů jako při elektrostatickém zvlákňování, avšak další výhodou odstředivého zvlákňování je možnost neomezovat se jen na elektrostatické pole. Přenosu vláken a jejich sběru kolektorem lze napomoci např. podtlakovým sáním (obr. 7B) nebo proudícím vzduchem tryskami (obr. 7C). Při použití podtlakového sání je však nutné použít kolektor-pás vyrobený z porézního materiálu, např. papíru nebo jiné textilie. Na obrázku 7D je znázorněn sběr vlákenné příze. Vlákna dopadají do vodní lázně, kde jsou zakrucována a rotující válec umožňuje jejich navíjení. [1]

Důležitým parametrem kolektoru je jeho provedení a vzdálenost od zvlákňovací hlavy. S výjimkou kolektorů využívajících elektrické pole, tato vzdálenost neovlivňuje síly, působící na vlákna, ale je nezbytná pro stanovení doby letu vznikajících vláken, čímž vláknům zajišťuje dostatečný čas k odpaření většiny rozpouštědel ještě před dopadem na kolektor. Pokud je vzdálenost zvlákňovací hlavy od kolektoru krátká, nedojde k dostatečnému prodloužení vláken a budou vznikat vlákna o velkém průměru, pokud je vzdálenost příliš velká, vlákna nedoletí až ke kolektoru. [1][6]



Obrázek 6 - Schéma kruhového tyčového elektrostatického kolektoru (Liberec 20. 11. 2015)



Obrázek 7 - Schémata kolektorů[1] A - gravitační, B - podtlakový, C - vlákna unášena proudícím vzduchem z trysek a D - vlákna dopadají do vodní lázně, kde jsou zakrucována a rotující válec umožňuje jejich navíjení.

2.2 Materiálové parametry

Pro tvorbu vláken je potřeba zajistit důležité parametry polymerního roztoku nebo taveniny. Polymer musí být rozpustný v rozpouštědle, následně je třeba zjistit správnou koncentraci roztoku polymeru v rozpouštědle. Dalšími materiálovými parametry jsou viskozita, vodivost, molekulová hmotnost, povrchové napětí a případná aditiva. [1][5][6]

V případě zvlákňování z taveniny je důležité zabezpečit optimální teplotu nezbytnou k zajištění dostatečné viskozity, umožňující tvorbu trysek a vznik vláken a současně takovou teplotu, při které nebude docházet k degradaci polymeru. [1][3][6]

2.2.1 Materiály

Kromě skleněných vláken na bázi SiO_2 , jak bylo popsáno v kapitole 1, se pro přímou výrobu vláken odstředivým zvlákňováním nejčastěji využívají polymerní roztoky a taveniny, avšak tuto metodu lze použít i pro produkci prekurzorů pro uhlíková a keramická vlákna. [1][5][6][9]

Polymerní vlákna

Vlákna z polymerních materiálů mohou být vyrobena přímo, na rozdíl od uhlíkových nebo keramických nanovláken. Několik studií ukázalo úspěšnou výrobu nano a mikrovláken odstředivým zvlákňováním z roztoků různých polymerů[5], například ABS[1] PAN [1][5][6], PEO [3][4][5], PMMA [1][3][5][8], PVA[11], PLA [1][3][4], PCL [1], PVP [1][3][9], PVDF, PGA, atd. [1][3][4][5][6][8][9][11]

Ačkoliv se nejvíce výzkumů zaměřuje na přípravu vláken z polymerního roztoku, je realizovatelné zvlákňování rovněž z polymerní taveniny. Pro ilustraci, v roce 2011 Hutten a Kellomaki použili stroj na výrobu cukrové vaty k výrobě vláken z taveniny PLA[1]. Stroj na výrobu cukrové vaty funguje na stejném principu jako zařízení na zvlákňování polymerních tavenin odstředivým způsobem. Liší se větším průměrem trysek a relativně nižší rychlostí rotace zvlákňovací hlavy. Nejčastěji se z polymerní taveniny zvlákňují vlákna z PE [7][11], PET [2], PS [2] a PP [1][2][7][11], ale je možné zvlákňovat i z tavenin PLA [1][2], PBT [1], ABS [2]. Určitou nevýhodou tavenin je jejich vysoká viskozita, která způsobuje vznik vláken o větším průměru oproti vláknům z polymerních roztoků [11]. [1][2][7][11]

Uhlíková mikrovlákná a nanovlákná

Uhlíková vlákna se vyrábějí zvlákněním prekurzoru z PAN [1][5], PA, pryskyřic, atd. a jeho následného tepelného zpracování v inertní atmosféře. Odstředivým zvlákněním může být vyroben právě tento vlákenný prekurzor. [1][5]

Keramická vlákna

Keramická nanovlákná mohou být vyráběna kalcinací prekurzoru vyrobeného odstředivým zvlákněním. V roce 2013 byla připravena nanovlákná TiO_2 z prekurzoru z chloridu titaničitého[1]. Po zvláknění prekurzoru nanovláken dojde ke kalcinaci při 700°C [1] čímž se nanovlákná dokončí. Kromě vláken z TiO_2 lze vyrobit i nanovlákná z ZrO_2 kalcinací prekurzoru z $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1] a PVP s SiO_2 [9]. PVP má funkci pojidla, které se kalcinací při 850°C po dobu 6 hod odpaří. [1][9]

2.2.2 Viskozita

Viskozitou polymerního roztoku nebo taveniny lze ovlivnit tvar vlákna, konkrétně jeho průměr. Obecně platí, že se zvyšující se viskozitou se formují vlákna s větším průměrem, což ovšem platí jen do určitých mezí, které se liší v závislosti na použitém typu polymeru. [6][11]

Viskozitu lze ovlivnit koncentrací polymeru v rozpouštědle. Pokud je viskozita příliš vysoká, síly pro překonání povrchového napětí nemusí být dostatečně velké a nedojde ke vzniku trysky z polymerního roztoku. Na druhé straně, pokud je viskozita příliš nízká, může docházet k tzv. perličkovému efektu - viskozita prodlužuje dobu, po kterou perličky vznikají. Další možností nízké viskozity je rozpad trysky a namísto vláken budou vznikat kapky. [6][7]



Obrázek 8 - Barusův efekt [12] – jev, při kterém se průměr polymerní trysky zvětšuje po průchodu otvorem zvlákňovací trysky

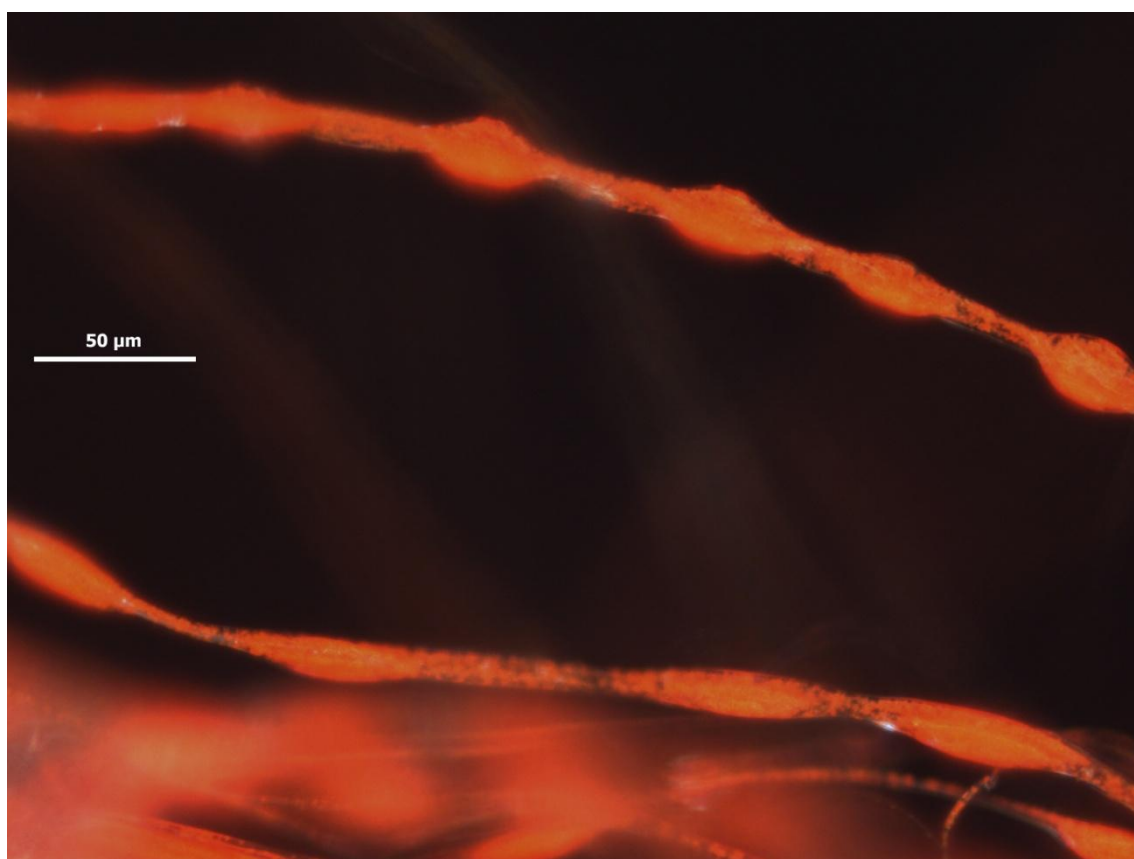
Viskoelasticita polymeru vede k jevu, známému jako Barusův efekt[6][12] (Merringtonův jev[12], Swell - vytlačení[12]), který bývá charakteristický u neneutonovských kapalin, mezi které se polymerní roztoky řadí [12]. Při tomto jevu se zvyšuje průměr polymerních trysek po průchodu otvorem zvlákňovací trysky, tzn. tryska polymerního roztoku má větší průměr než je průměr zvlákňovací trysky (viz obr. 8). Tento jev lze vysvětlit relaxací napětí elastické části polymeru. Viskoelasticita také vede k nestálosti, kdy je velikost vlákna redukována v průběhu odpařování rozpouštědla. [6][7][12]

2.2.3 Odpařování rozpouštědla

Odpařování rozpouštědla lze vyjádřit jako rychlost, kterou je rozpouštědlo odpařováno povrchem trysek roztoku polymeru. Jakmile je polymerní tryska odtržena od zvlákňovací hlavy a je unášena vzduchem ke kolektoru, rozpouštědlo v tryškách se prudce odpařuje a tím dochází k redukci průměru vláken [6][8]. Pokud je rychlost odpařování rozpouštědla nízká, namísto vláken vzniká na kolektoru tenká vrstva polymerního filmu. Pokud je rychlost odpařování rozpouštědla vysoká, je narušeno dlužení vláken a vznikají vlákna o velkém průměru. Rychlost odpařování je ovlivněna mnoha faktory, jako například teplotou, tlakem, entalpií, povrchovým napětím, interakcí mezi molekulami rozpouštědla a polymeru, atd. [6][8]

2.2.4 Povrchové napětí

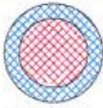

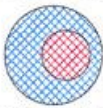












Povrchové napětí je hlavním viníkem tzv. perličkového efektu. Povrchové napětí se snaží zmenšovat plochu povrchu na jednotku hmotnosti tím, že z trysek polymerního roztoku vytváří kapky [5][7][8] – „perličky“ viz. obr. 8. To je způsobeno tím, že svinuté polymerní makromolekuly v roztoku jsou transformovány ve směru podélného toku trysky do orientovaných propletených sítí [8]. V tomto stavu musí vydržet, dokud vlákno neztuhne nebo se neodpaří veškeré rozpouštědlo. Perličky vznikají smršťováním zbývajcího polymerního roztoku[8]. Toto smršťování je řízeno povrchovým napětím. Povrchové napětí lze ovlivnit aditivami na bázi povrchově aktivních látek nebo kombinací různých rozpouštědel. [1][5][6][7][8]



Obrázek 9 - Perličkový efekt viditelný na vláknech z PVB a červené akrylové barvy (7. 3. 2015 Liberec)

3. Bikomponentní vlákna

Někdy je potřeba, aby vlákna měla vlastnosti 2 (a více) různých materiálů. Toho lze dosáhnout kombinací těchto materiálů, čímž vznikají vlákna vícekomponentní, složená z 2 a více typů materiálů viz obr. č. 10. [13][14]

TYP	BIKOMPONENTNÍ VLÁKNA				
	VARIANTY				
JÁDRO / PLÁŠŤ	 50 / 50	 20 / 80	 EXCENTRICKÉ	 TRIOBAL	 VODIVÉ
STRANA / STRANA	 50 / 50	 20 / 80	 OSTATNÍ	 TRIOBAL	 VODIVÉ
KONCOVÁ	 TRIOBAL	 KŘÍŽ			
MIKRO-DENIER	 SEGMENTOVÝ KOLÁČ	 OSTROVY V MOŘI	 PRUHOVANÉ		

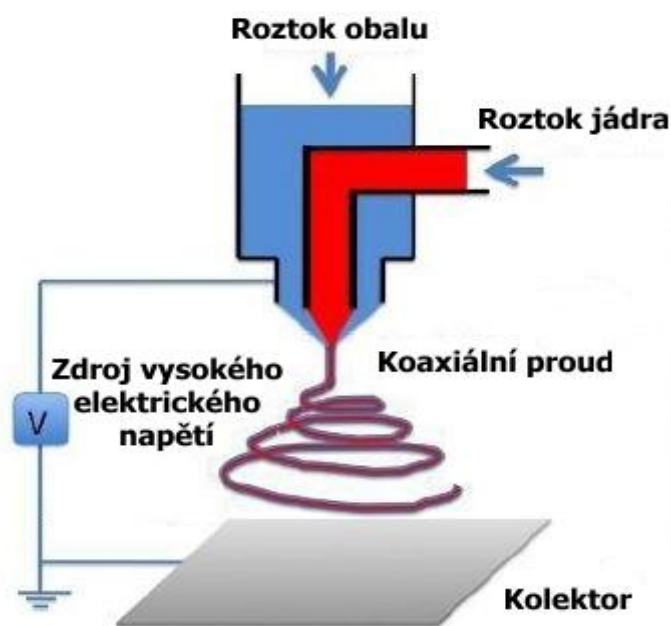
Obrázek 10 – Typy a varianty bikomponentních vláken[14]

Koaxiální vlákna

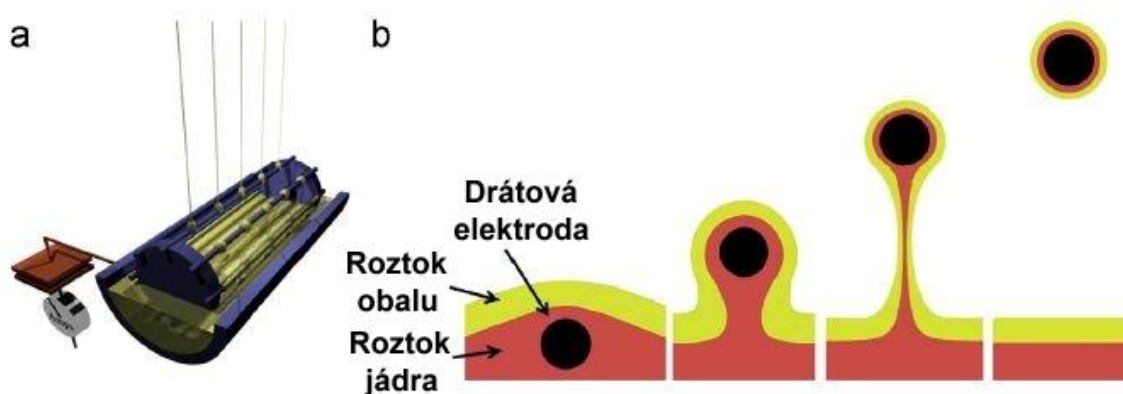
U těchto vláken není vždy podmínkou, že obě složky vlákna musí být zvláknitelné, například prášky [13], soli kovů [13], tekuté krystaly [13], proteiny [13] a jiné. V těchto případech je nezvláknitelný, případně hůře zvláknitelný, materiál v jádře vlákna, které je obaleno materiálem, který lze zvláknit podstatně snáze. Obal plní ve většině případů funkci ochrany jádra nebo jako pojivo.

Koaxiální struktura vylepšuje mechanické (pevnost v tahu, modul...[13]) i elektrické vlastnosti (zvyšují vodivost,...[13]) oproti vláknům z jednoho typu materiálu. Koaxiální vlákna mají zajímavá uplatnění například v distribuci léčivých látek[13], v buněčném[13], tkáňovém[13] i energetickém[15] inženýrství nebo jako separátory v Li-iontových bateriích [13].

V současné době se koaxiální vlákna nejčastěji vyrábí pomocí elektrostatického zvlákňování. Koaxiality se dosahuje pomocí dvou jehel nebo složených zvlákňovacích trysek, kdy je zvlákňovací tryska pro materiál jádra situována souose, uvnitř zvlákňovací trysky pro materiál obalu[15], viz obr. 11. Elektrické napětí je přiváděno pouze na plášť, materiál pro jádro je vytahován kontaktním třením mezi polymerními roztoky [7][15][16].



Obrázek 11 - Schéma koaxiálního elektrostatického zvlákňování [7]



Obrázek 12 - Elektrostatické hladinové zvlákňování koaxiálních vláken[15] a - schéma zařízení, b – ilustrace principu elektrostatického hladinového zvlákňování koaxiálních vláken

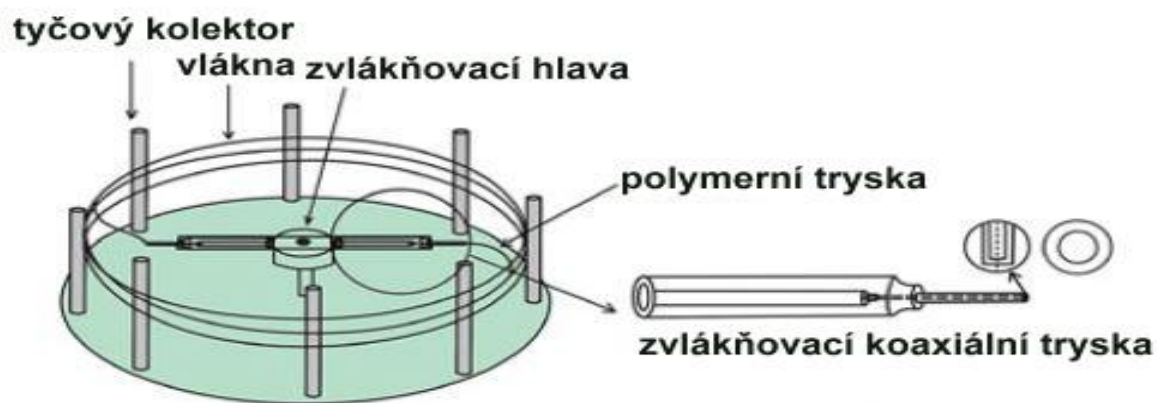
Elektrostaticky lze vytvářet koaxiální vlákna i z volného povrchu polymerního roztoku. Při této „beztryskové“ metodě se využívá elektrody ve formě drátů, které jsou situovány paralelně k povrchu lázně ve vřetenu, které rotuje v lázni polymerní. Rotací vřetena dojde k vytvoření dvou vrstev různých nemísitelných polymerních roztoků na povrchu drátů. Působením Plateu-Rayleighovy nestability vlivem elektrostatického pole se vytvoří trysky koaxiálních vláken. Tato metoda je demonstrována na obr 12.[15]

Další metodou výroby koaxiálních vláken „bezjehlovým“ a „beztryskovým“ způsobem je hladinový takzvaný přeplavovací koaxiální elektrosponer (*Fontánový spinner. Czech Republic Patent PV 2009-425. 2009.*) který je na obr. 13. [7][13][16]

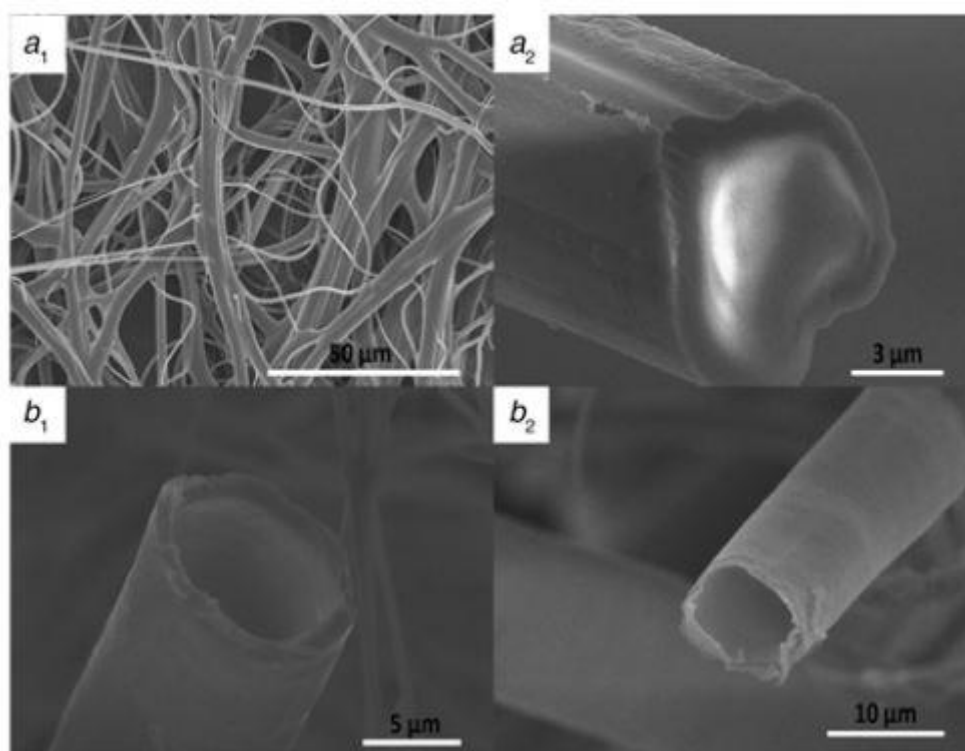


Obrázek 13 - Přeplavovací koaxiální elektrosponer [7]

Byl nalezen pouze jediný článek, který byl k tématu odstředivého zvlákňování koaxiálních vláken - *Hollow carbon microfibres fabricated using coaxial centrifugal spinning*. Jeho obsah popisuje výrobu dutých vláken z PAN a PVP odstředivým tryskovým způsobem. K tvorbě dutých vláken docházelo pomocí složené trysky („jehly“), do níž byl přiváděn obalový materiál PAN. Do vnitřní trysky byl přiváděn PVP. Dákování bylo nastaveno na 1,5ml/min pro roztok jádra a 3ml/min pro roztok obalu [17]. Takto vytvořená koaxiální vlákna byla zpracována ultrazvukem v destilované vodě po dobu 2 hodin za účelem odstranění PVP. Následnou operací byla kalcinace až na 800°C a tím byla vytvořena dutá uhlíková vlákna. [17]



Obrázek 14 – Schéma tryskového koaxiálního zvlákňování [17]



Obrázek 15 – Dutá uhlíková vlákna vzniklá tryskovým („jehlovým“) odstředivým zvlákňováním; a_1 a a_2 - PAN/PVP vlákna, b_1 – duté PAN vlákno, b_2 – duté PVP vlákno [17]

4. Experimentální výroba koaxiálních vláken odstředivým zvlákňováním

Tato část popisuje materiály, použité během experimentů zvlákňování koaxiálních vláken odstředivým způsobem a princip vzniku vláken na zvlákňovací hlavě při hladinovém odstředivém zvlákňování. Dále jsou zde popsány jednotlivé zvlákňovací hlavy i s jejich rozměry, které byly použity v experimentech.

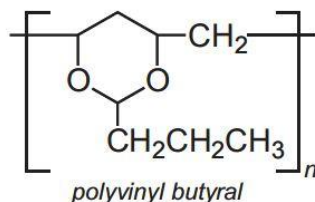
4.1 Materiál

V průběhu experimentů bylo použito více materiálů – polymerní roztoky, barviva, prášky těžkých kovů, aj.

Polymerní materiály

Polyvinylbutyral (PVB)

Poly[(2-propyl-1,3-dioxane-4,6-diyl)methylene] - Polyvinylbutyral (Mowital B 60 H, $M_n = 60\,000$ g/mol, Kuraray), strukturní vzorec viz obr. 16), byl nejčastěji používaným polymerem ve zvlákňovacích experimentech. Z granulátu PVB byl připraven polymerní roztok v etanolu o koncentraci 10 a 12 hm. %. Tento polymerní roztok byl používán zejména samostatně jako materiál obalu, případně do něj byla přidána barviva nebo prášky těžkých kovů a pak byl použit jako „jádrový“ materiál. Jeho výhodou je jeho rozpustnost v etanolu a jeho dobré zvlákňovací vlastnosti.



Obrázek 16 - Strukturní vzorec PVB

Polyvinylalkohol (PVA)

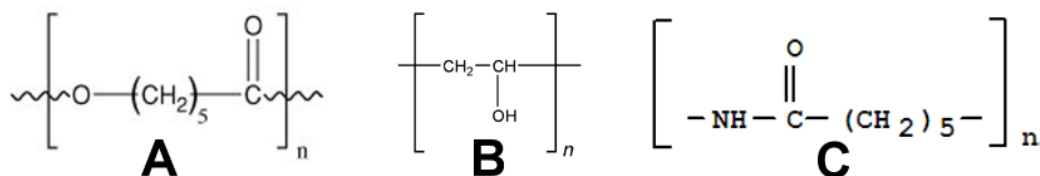
Polyvinylalkohol (Slowiol R, $M_n = 130\,000$ g/mol, Energo Chemica) byl použit pro experimenty o koncentraci 14 hm. %. Polyvinylalkohol je rozpustný ve vodě, proto byla při přípravě polymerního roztoku použita destilovaná voda pro rozpuštění polymerního granulátu. Strukturní vzorec PVA je na obr. 17.

Polyamid 6 (PA6)

Pro přípravu roztoku polyamidu 6 (Ultramid, BASF) byl polymerní granulát rozpuštěn v kyselině octové. Používaná koncentrace polymerního roztoku byla 16 hm. % PA6. Strukturní vzorec PA6 je zobrazen na obr. 17.

Polykaprolakton (PCL)

Polykaprolakton ($M_n = 45\,000$ g/mol, Sigma Aldrich) byl pro experimenty vybrán jako zástupce biokompatibilních materiálů pro případné pozdější využití metody. Pro přípravu polymerního roztoku o koncentraci 20 hm. % PCL byla použita kombinace rozpouštědel chloroformu s etanolem. Strukturní vzorec PCL je na obr. 17.



Obrázek 17 - Strukturní vzorce polymerů; A) polykaprolakton, B) polyvinylalkohol, C) polyamid 6

Barviva

Práškové pigmentové barvivo

Při prvních experimentech bylo použito pigmentového barviva v odstínu berlínská modř. Pigmentový prášek byl dispergován v polymerním roztoku PVB v etanolu o koncentraci 12 hm. % a obarvený polymerní roztok byl míchán na třepačce po dobu 24 hodin za účelem zhomogenizovat rozptýlení barviva v celém objemu polymerního roztoku.



Obrázek 18 - Akrylové barvy Tamiya color acrylic paint, v odstínech X-7 RED (lesklá) a FX-8 MATT BLUE (matná) a prášky kovů; A- ZnCO_3 , B- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, C- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Liberec 16. 10. 2015)

Akrylové barvy

Jako další materiál byla vybrána akrylová barva, konkrétně modelářská akrylová barva japonského výrobce Tamiya (Tamiya color acrylic paint), v odstínech X-7 RED (lesklá) a FX-8 MATT BLUE (matná). U těchto barev byl výhodou jejich jemný pigment a rozpustnost v etanolu, díky čemuž nevznikal problém s adhezí k roztokům PVB v etanolu. Současně to ale může být nevýhoda, může se to rozptýlovat do obalu z PVB. Akrylové barvy byly použity samostatně nebo rozptýlené v polymerním roztoku o koncentraci 12 hm. % PVB v etanolu, jako materiál jádra. Akrylové barvy jsou zobrazeny na obr. 18.

Přesné složení použité barvy:

1-Methoxypropan-2-ol, propylenglykolmonomethylether, propan-2-ol, propan-1-ol, propylalkohol, n-propanol.

Lihové barvivo

Při experimentech bylo použito rovněž lihové barvy, používané v permanentních popisovačích. Zelené barvivo bylo rozptýleno v etanolu, který byl následně použit pro přípravu obarveného 12 hm. % PVB.

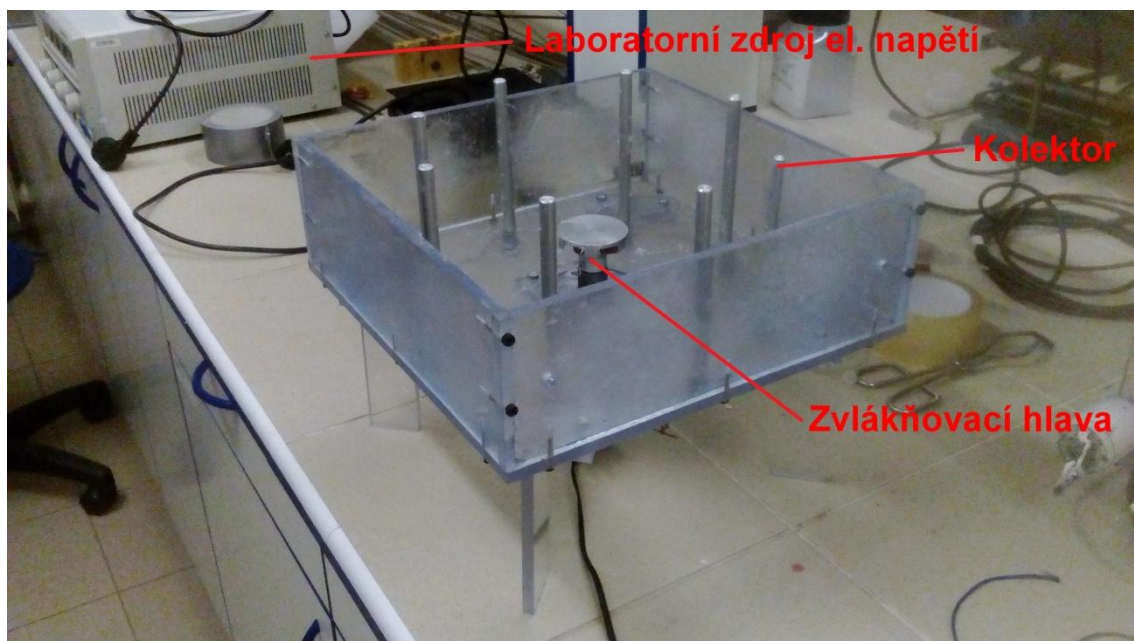
Prášky těžkých kovů

Prášků těžkých kovů bylo použito pouze za účelem zviditelnění vláken pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Prášek byl, stejně jako pigmentové barvivo, dispergován v 12 hm. % roztoku PVB v etanolu, avšak nedošlo k jeho úplnému rozpuštění a tím byl i proces zvlákňování narušen. Na obr. 18 jsou prášky, které byly k dispozici pro experimenty:

- A) uhličitan zinečnatý - ZnCO_3
- B) fosforečnan kobaltnatý - $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
- C) oktahydrát fosforečnanu kobaltnatého - $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

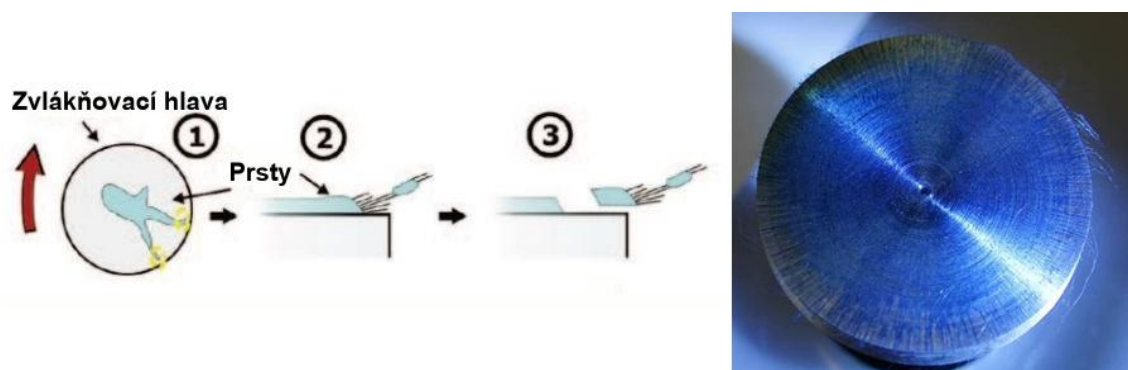
4.2 Hladinové odstředivé zvlákňování

V literatuře nebyly nalezeny žádné zmínky o „bezjehlovém“ odstředivém zvlákňování koaxiálních vláken, což bylo hlavním důvodem experimentů. Všechny experimenty výroby „koaxiálních vláken“ byly prováděny v laboratorních podmínkách, na zařízení pro „bezjehlové“ (hladinové) odstředivé zvlákňování (viz obr. 19). Na tomto zařízení jsou otáčky, respektive obvodová rychlost zvlákňovací hlavy, regulovány pomocí elektrického napětí na laboratorním zdroji ZHAOXIN®. Vlákná byla ukládána na kolektor tvořený osmi duralovými tyčkami o průměru 10 mm rozmístěných do kruhu o průměru 300 mm. Po provedení prvotních zvlákňovacích experimentů byly vyrobeny a následně použity další typy zvlákňovacích hlav.



Obrázek 19 - Zařízení pro odstředivé zvlákňování (Liberec 16. 10. 2015) – Na snímku je patrný kolektor, sestávající z 8 duralových tyček o průměru 10mm rozestavených symetricky do kruhu o průměru 300mm, v jehož středu je umístěna disková zvlákňovací hlava č. 1.

Experimenty byly zaměřeny na tvorbu vláken hladinovým způsobem, proto nebyly použity tryskové zvlákňovací jednotky. Hladinový způsob odstředivého zvlákňování je konstrukčně jednodušší oproti tryskovému. Při hladinovém zvlákňování polymerního roztoku odstředivým způsobem vzniká na povrchu zvlákňovací hlavy film, který se v určité vzdálenosti od osy rotace začne rozdělovat do polymerních proudů – tzv. prstů, které je schematicky naznačeno na obrázku 20. Rozpad filmu do polymerních prstů je způsoben Plateau-Rayleghovou nestabilitou. [18]



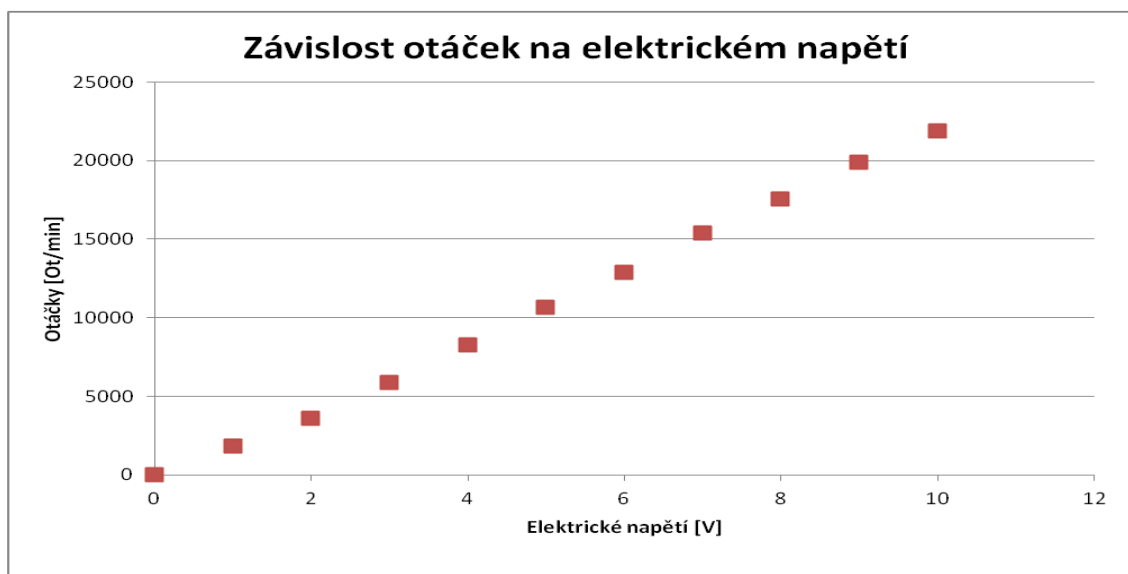
Obrázek 20 - Schéma a snímek tvorby vláken z polymerního filmu na povrchu zvlákňovací hlavy [18]

Při experimentech výroby koaxiálních vláken byla nejprve použita plochá, zvlákňovací hlava, na jejíž povrch byly aplikovány dva různé polymerní roztoky. Hlavní filosofií těchto experimentů byl vznik dvou vrstev polymerního filmu a jejich souběžné rozpadání do polymerních prstů. Pro použití dvou materiálů byly v průběhu experimentů vyrobeny další dvě zvlákňovací hlavy se dvěma komorami – pro materiál jádra a obalu.

První experimenty byly realizovány na zařízení pro odstřediví zvlákňování (viz. obr. 19) na „diskové“ zvlákňovací hlavě. Zvlákňovaný materiál byl na povrch zvlákňovací hlavy dávkován pomocí injekčních stříkaček v klidovém režimu, tj. při nerotující zvlákňovací hlavě. Po nadávkování jádrového i obalového materiálu byla zvlákňovací hlava udělena rotace. Po vyčerpání materiálu a ukončení zvlákňovacího procesu byla vzniklá vlákna sejmuta z tyčového kolektoru pomocí alobalového proužku a analyzována pomocí optického mikroskopu.

Při vlastních pokusech výroby koaxiálních vláken odstředivým zvlákňováním mohlo tvorbu vláken ovlivnit několik parametrů; elektrické napětí, respektive obvodová rychlost zvl. hlavy, použité zvlákňované materiály (polymerní roztoky, barviva, aj.), anebo konstrukce zvlákňovacích hlav. Uvedené parametry byly během experimentů různě nastavovány za účelem pozorování průběhu zvlákňování a vyhodnocování morfologie vyrobených vláken.

Laboratorní zdroj elektrického napětí byl pro experimenty využíván pro regulaci otáček elektromotoru, resp. zvlákňovací hlavy. Otáčky se plynule měnily v závislosti na velikosti elektrického napětí v rozsahu 0-10 V, což odpovídá 0 otáčkám, tzv. klidovém režimu, při 0 V a 21 860 ot/min, resp. při 10 V. Závislost velikosti otáček na elektrickém napětí je znázorněna na grafu 2. Nejčastěji používaná hodnota elektrického napětí byla 5 V, resp. 10 600 ot/min.



Graf 1 - Závislost otáček na elektrickém napětí

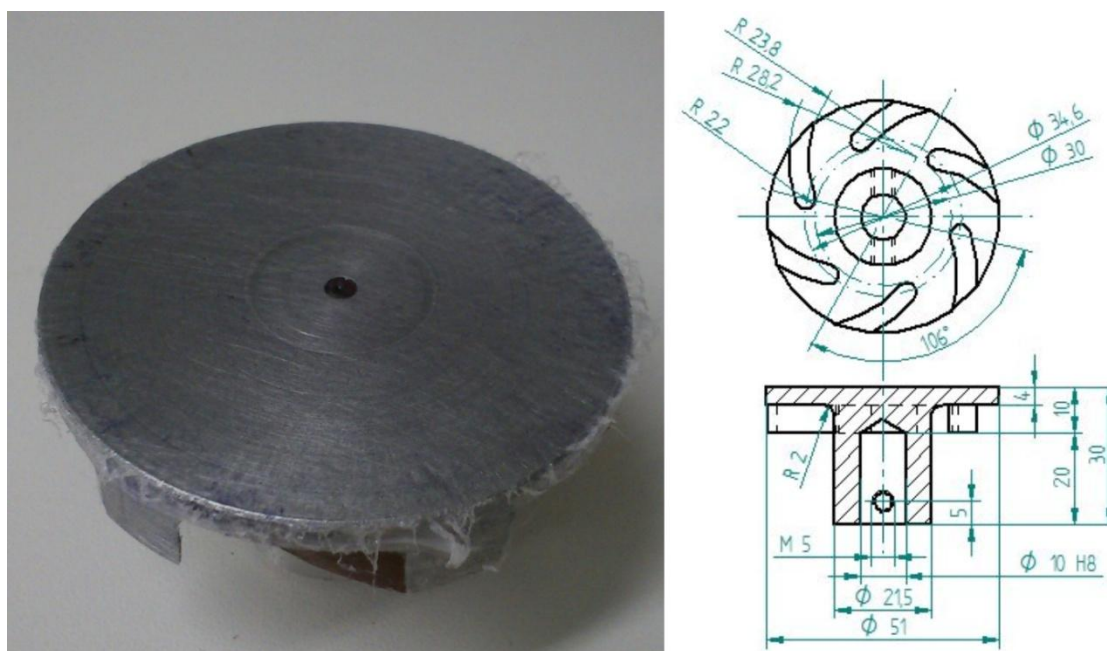
4.3 Konstrukce zvlákňovací hlavy

Jedním z problémů konstrukce zvlákňovací hlavy byla obvodová rychlost, s níž je spojená velikost odstředivé síly. Byly vyrobeny různé typy dvoukomorové zvl. hlavy, první – středová komora byla situována v ose rotace, zatímco druhá (vnější) komora v určité vzdálenosti od této osy. Z tohoto důvodu nebylo možné zajistit stejné počáteční podmínky pro oba zvlákňované materiály současně.

V průběhu zvlákňovacích experimentů bylo použito a testováno více typů zvlákňovacích hlav a byly zkoumány rozdíly v morfologii vláken. Pouze v případech, kdy se ukázalo, že kombinace materiálů nedovolují zvlákňování, nebyl daný polymerní roztok testován na ostatních zvlákňovacích hlavách. Z tohoto důvodu se lze setkat s případy, kdy byla použita pouze jediná zvlákňovací hlava.

4.3.1 Zvlákňovací hlava č. 1

Zvlákňovací hlava byla vyrobena z oběžného kola vodního čerpadla. Jedná se o jednoduchou válcovou/diskovou zvlákňovací hlavu bez drážek. Na její povrch byl aplikován materiál jádra do osy rotace (tj. do středu zvlákňovací hlavy) a materiál obalu do tvaru prstence ve vzdálenosti několika milimetrů od osy rotace. Na spodní straně zvlákňovací hlavy zůstaly lopatky, které zajišťovaly vyšší proudění vzduchu směrem od zvlákňovací hlavy a tím napomáhaly přenosu vláken a jejich ukládání na kolektor. Zvlákňovací hlava byla uchycena ke hřídeli elektromotoru pomocí dvou stavěcích šroubů s hrotem a vnitřním šestihranem M5x6 ve spodní části. Rozměry zvlákňovací hlavy jsou patrné z obr 21.

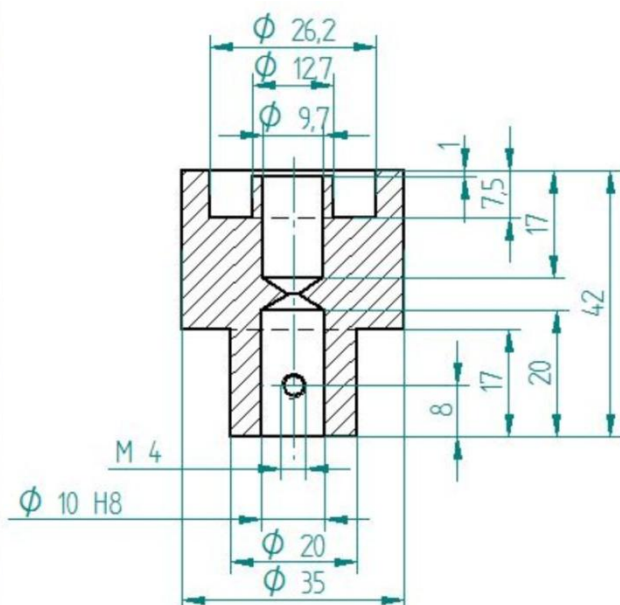


Obrázek 21 – Zvlákňovací hlava č. 1 - Zvlákňovací hlava je diskového tvaru, opatřená šesti lopatkami na spodní straně disku. Tyto lopatky zlepšovaly proudění vzduchu směrem od zvlákňovací hlavy a tím zlepšovaly přenos na kolektor. Rozměry jsou uvedeny v mm. (Liberec 15. 5. 2015)

4.3.2 Zvlákňovací hlava č. 2

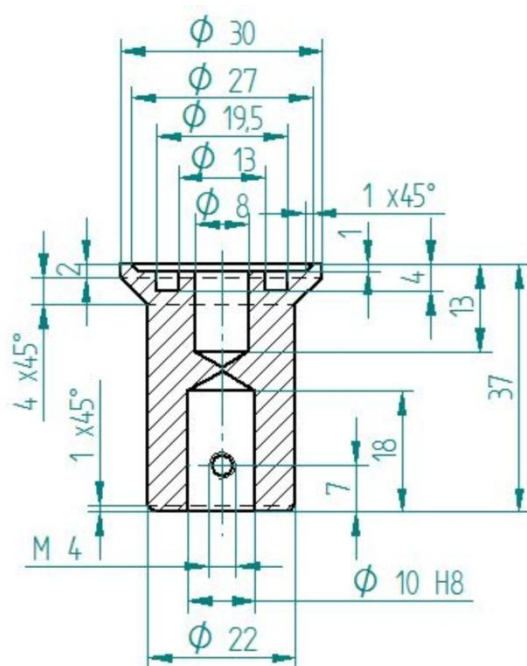
Zvlákňovací hlava č. 2 byla první dvoukomorová zvlákňovací hlava používaná pro další experimenty. Zvlákňovací hlava má válcový tvar a je tvořena dvěma komorami. Komora pro jádrový (vnitřní) materiál je situována v ose rotace, zatímco komora pro

A photograph of a large, cylindrical metal component, likely a turbine or compressor part. The component has a rough, machined surface and a small hole near the bottom. It features a central bore and a smaller inner bore.

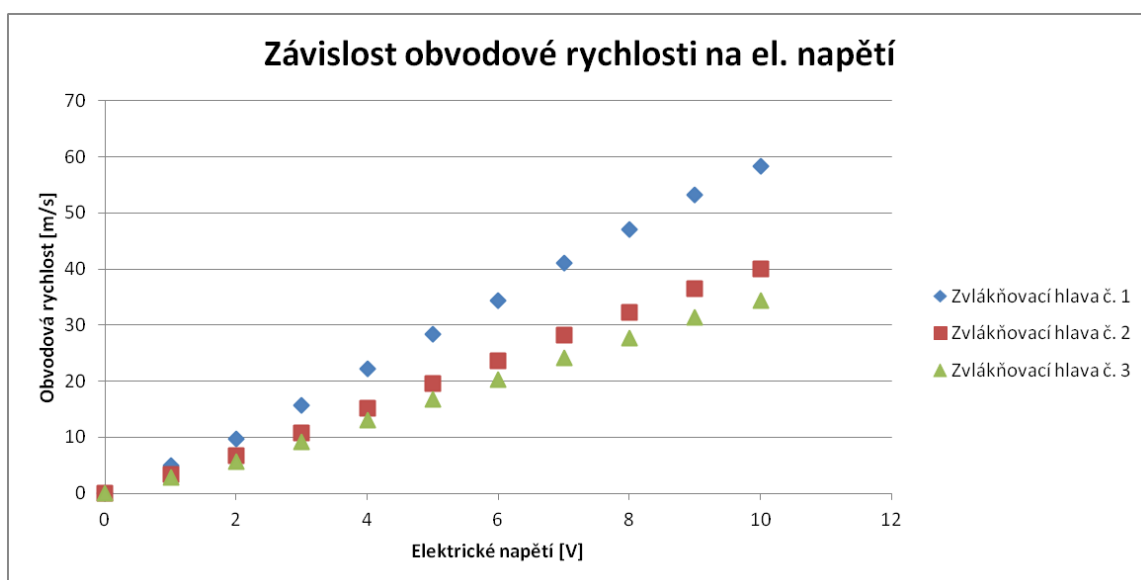


4.3.3 Zvláknovací hlava č. 3

36



Obrázek 23 – Zvlákňovací hlava č. 3 – Zvlákňovací hlava byla opatřena zešíkmením, na kterém se předpokládalo obalování jádrových vláken obalovým materiálem. Improvizované lopatky z izolační pásky zvyšovaly proudění vzduchu směrem od zvlákňovací hlavy a usnadňovaly přenos vláken na kolektor. Uvedené rozměry jsou v mm. (Liberec 15. 5. 2015)



Graf 2 – Závislost obvodové rychlosti na elektrickém napětí, v grafu jsou vyneseny obvodové rychlosti v obvodovém průměru zvlákňovací hlavy, u zvl. hlavy č. 1 = 51mm, č. 2 = 35mm a č. 3 30mm.

4.4 Beztryskové odstředivé zvlákňování dvou materiálů současně

Pro zvlákňování dvou materiálů současně byla nejdříve použita disková zvlákňovací hlava č. 1 (viz. kapitola 4.2). Oba materiály byly na zvlákňovací hlavu ukládány současně, situovány co nejbližší k ose rotace. Bylo provedeno několik experimentů a vzhledem k morfologii vyrobených vláken (vlákna a defekty - kapky) byly tyto vlákenné vrstvy dále analyzovány, zejména pomocí optického mikroskopu.

Získávání snímků ze zvlákňovaných vzorků vlákenných vrstev probíhalo odebráním a přípravou minimálně 3 vzorků vlákenné vrstvy a jejich založením do krycích a podložních sklíček optického mikroskopu (Nikon) na sucho a ve vodě (s výjimkou vzorků s PVA). Vlastní analyzování vláken se zaměřovalo na defekty a vlákna, u nichž byly patrné struktury, které by mohly být koaxiální. Tato místa byla sejmuta v podobě snímků pomocí (foto)kamery optického mikroskopu a softwaru pro obrazovou analýzu (NIS Elements). U každého snímku je zobrazeno příslušné měřítko. Jednotlivé snímky byly označeny podle pořadového čísla zvlákňování a pořadí jednotlivých experimentů viz tab. 1. Například: *Vzorek 20x 1-2a ve vodě* popisuje vzorek při 20x zvětšení z 1. Zvlákňování, 2. měření; *a* je abecední značení sejmutí stejného vzorku; *ve vodě* je informace, že byl vlákenný vzorek pozorován v kapce vody.

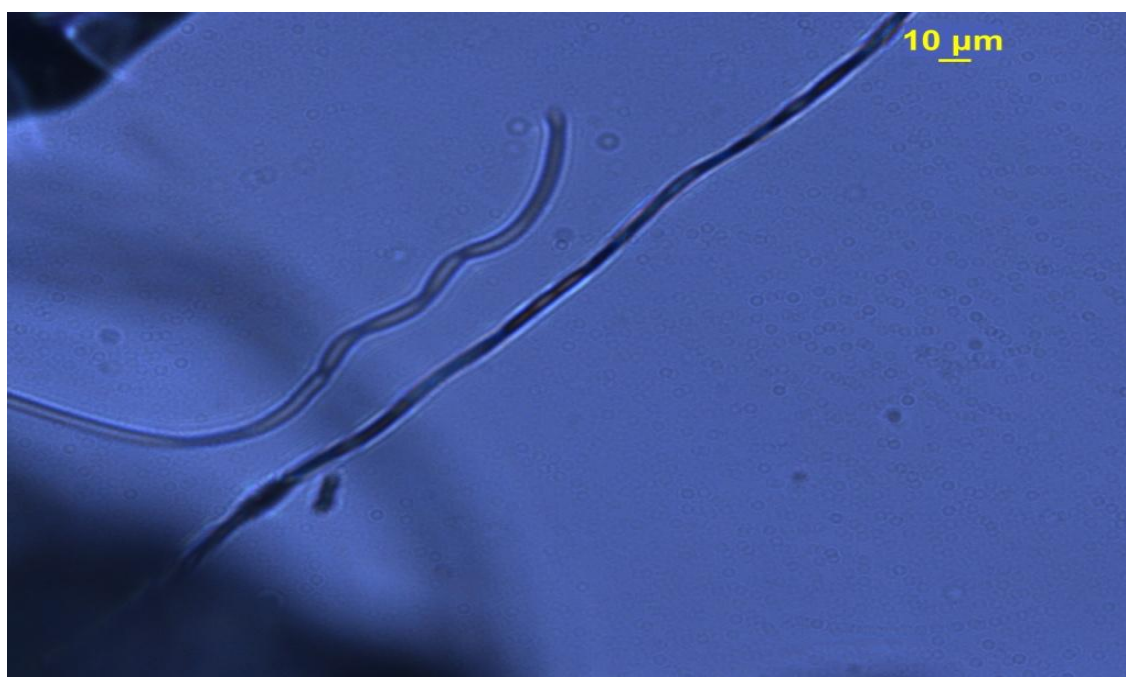
4.5 Analýza snímků z optického mikroskopu

Experiment č. 1

Při prvním experimentu, byly použity různé koncentrované roztoky polymeru PVB, do kterých bylo přidáno pigmentové barvivo odstínu berlínská modř. Při prvním experimentu bylo sledováno, zda dochází ke vzniku vláken z připravených polymerních roztoků. Na základě tohoto experimentu byla vytipována optimální koncentrace roztoku PVB v etanolu – 12 hm. %, která byla používána v dalších experimentech. Při zvlákňování polymerního roztoku o koncentraci 12 hm. % PVB obarveného modrým pigmentovým barvivem docházelo k separaci bloků barviva a neobarvených polymerních vláken. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 1.

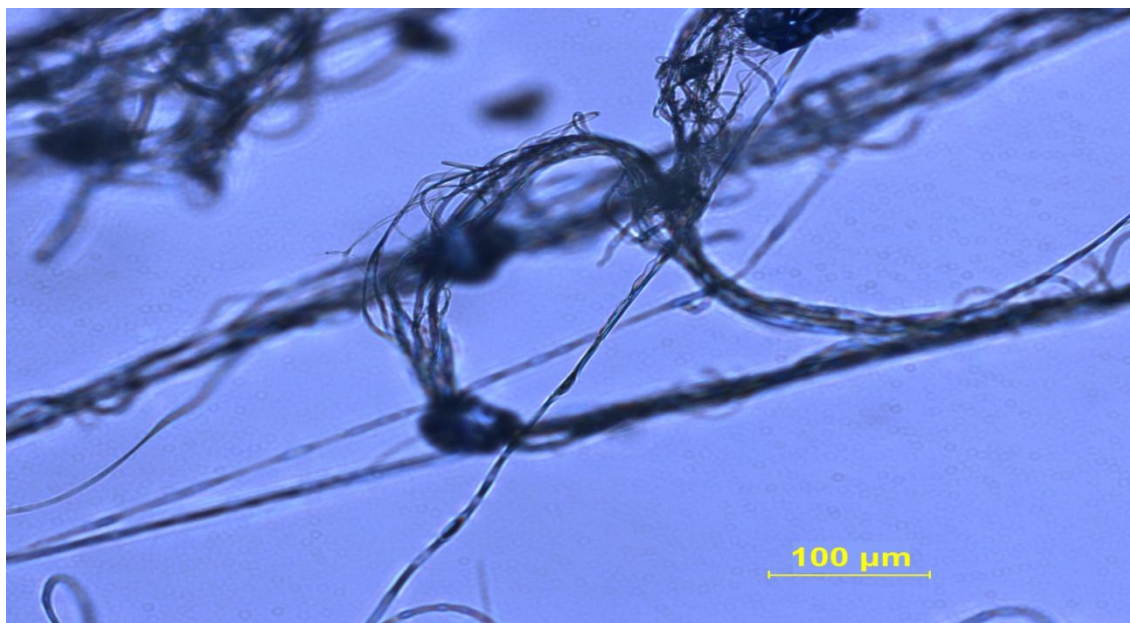
Tabulka 1 – Parametry experimentu č. 1 – 12 hm. % PVB obarvené = 12 hm. % PVB obarvené pigmentovým barvivem odstínu berlínská modř.

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	1	10 hm. % PVB	12 hm. % PVB	5V
2	1	12 hm. % PVB obarvené	12 hm. % PVB	5V
3	2	10 hm. % PVB	12 hm. % PVB obarvené	5V
4	2	12 hm. % PVB obarvené	10 hm. % PVB	5V
5	2	10 hm. % PVB	12 hm. % PVB obarvené	7V

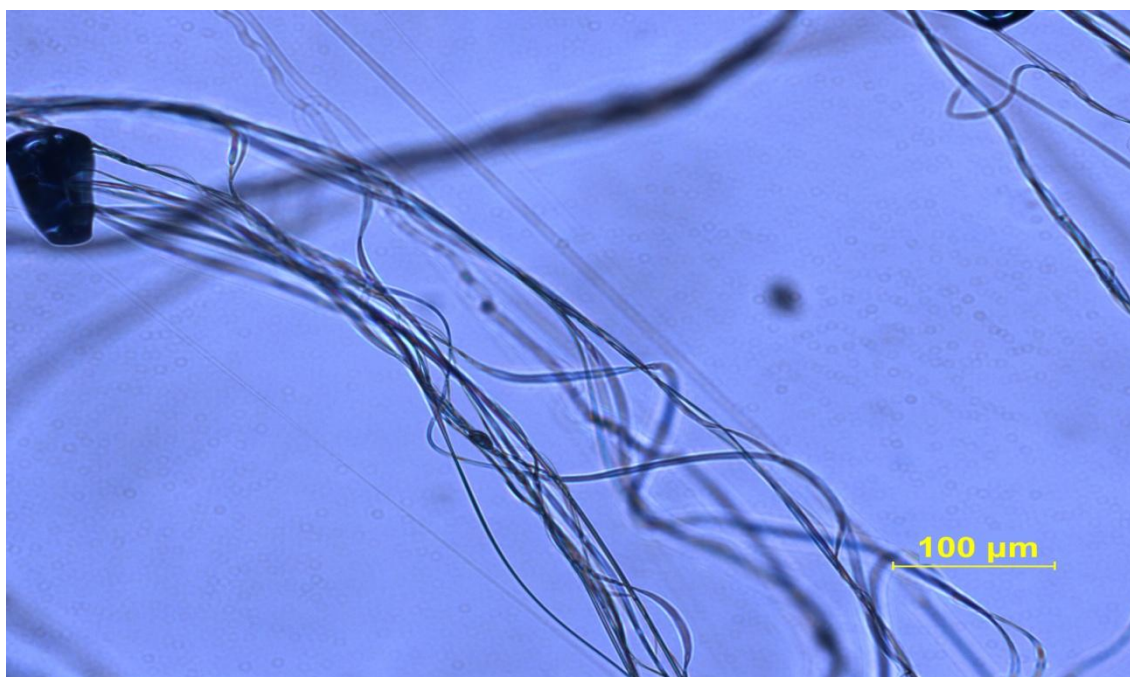


Obrázek 24 – Snímek vzorku 20x 1-1 – vlákna vzniklá zvlákňováním polymerního roztoku 10 hm. % PVB a 12 hm. % PVB. Měřítka představuje 10 μm. (27. 2. 2015 Liberec).

Na obrázku 24 je snímek vzorku 20x 1-1 na kterém jsou vlákna, která vznikla zvlákňováním polymerního roztoku 10 hm. % a 12 hm. % PVB v etanolu.

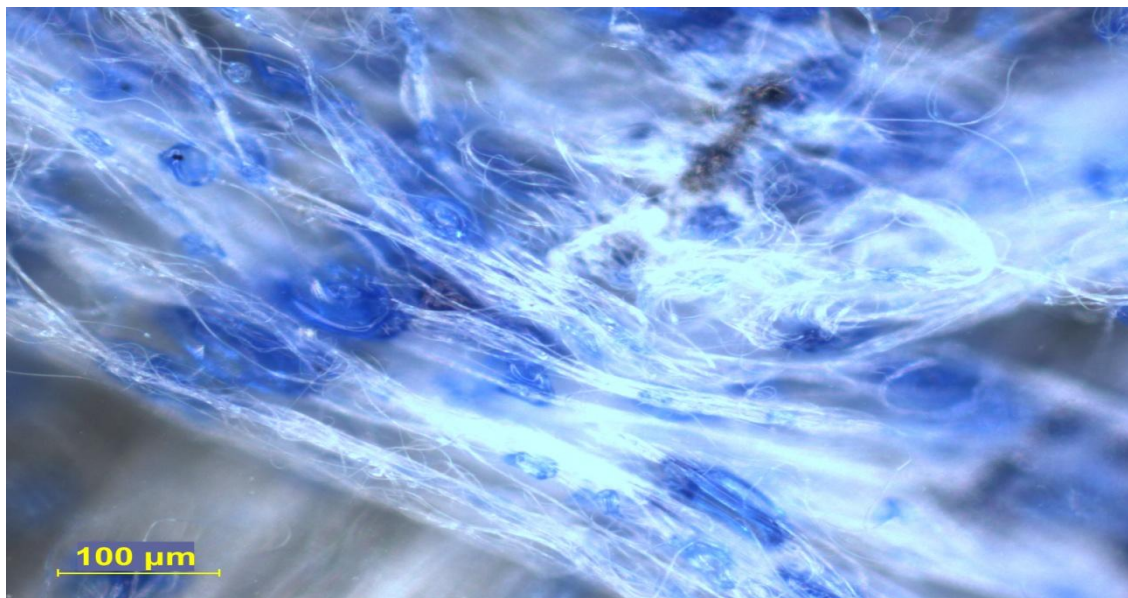


Obrázek 25 – Snímek vzorku 10x 1-3 – Na snímku je vidět separované barvivo uchycené na PVB vláknech. Při experimentu bylo použito polymerního roztoku 10 hm. % PVB v etanolu umístěné v komoře pro obal a roztoku 12 hm. % PVB v etanolu obarvené pigmentovým barvivem umístěný v komoře pro jádro. Měřítka představuje 100 μm. (27. 2. 2015 Liberec)



Obrázek 26 – Snímek vzorku 10x 1-4 - Na snímku je rovněž vidět separace pigmentového barviva. Při experimentu bylo použito roztoku 12 hm. % PVB v etanolu obarvené pigmentovým barvivem umístěné v komoře pro obal a roztoku 10 hm. % PVB v etanolu umístěný v komoře pro jádro. Měřítka představuje 100 μm. (27. 2. 2015 Liberec)

Na obrázku 25 a 26 je patrné, jak se pigment barviva berlínská modř částečně separoval z obarveného polymerního roztoku do perliček a roztok 12 hm. % PVB vytvořil tenká vlákna. U vlákenného vzorku 10x 1-3 (obr. 25) bylo modře obarvené 12 hm. % PVB použito jako materiál obalu, zatímco samostatné 10 hm. % PVB jako materiál jádra. U vzorku 10x 1-4 (obr. 26) bylo rozložení polymerních roztoků opačně.



Obrázek 27 – Snímek vzorku 10x 1-5 – Na tomto snímku je mnohem více bloků separovaného barviva. Při experimentu bylo použito roztoku 10 hm. % PVB v etanolu umístěné v komoře pro obal a roztoku 12 hm. % PVB v etanolu obarveného pigmentovým barvivem umístěný v komoře pro jádro. Pro tento experiment bylo nastaveno elektrické napětí 7V. Měřítka představuje 100 μm. (27. 2. 2015 Liberec)

Na obrázku 27 je snímek vzorku 10x 1-5. Zde je mnohem více patrná separace pigmentového barviva a tenká bílá vlákna samostatného PVB, to může být způsobeno vyšší rychlostí rotace zvlákňovací hlavy. Při zvlákňování bylo použito stejné konfigurace polymerních roztoků jako u vzorku 10x 1-3 ale elektrické napětí bylo nastaveno na 7V oproti dřívějším 5V.

Experiment č. 2

Experiment byl zaměřen na výrobu „koaxiální struktury“ vláken z roztoků PVB pomocí „bezjehlového“ (hladinového) odstředivého zvlákňování. Byla zkoumána závislost různé aplikace roztoků (způsob dávkování a množství dávkovaných roztoků) na zvlákňovací hlavu na výslednou strukturu vláken. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 2.

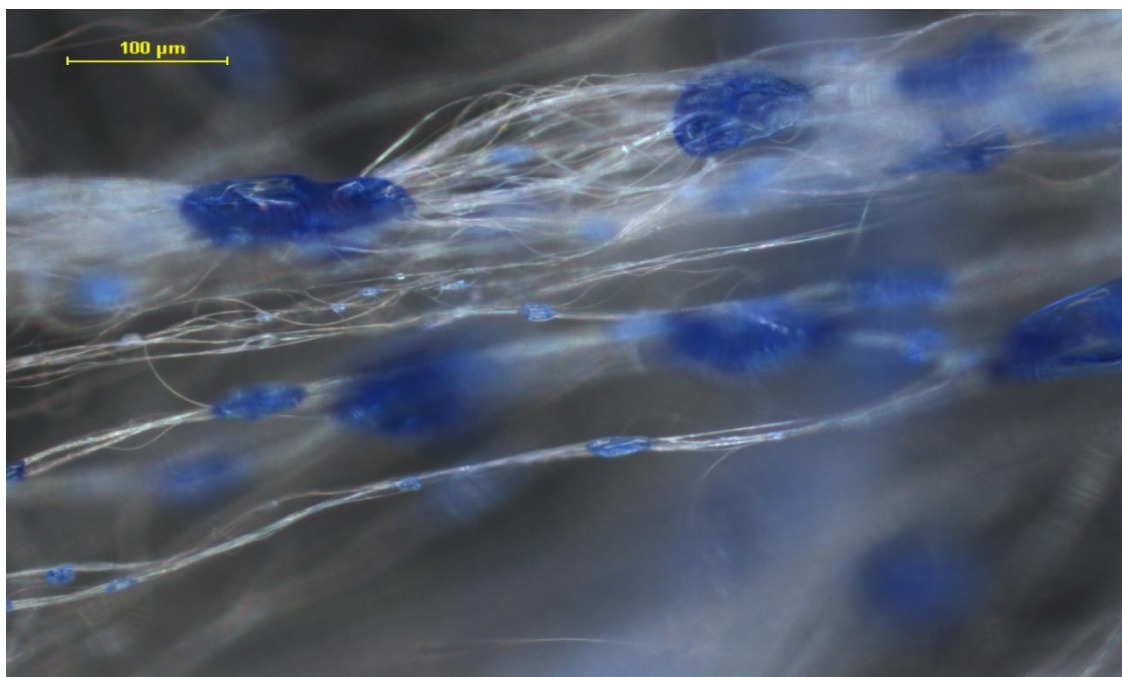
Tabulka 2 – Parametry experimentu č. 2 - 12 hm. % PVB obarvené = 12 hm. % PVB obarvené pigmentovým barvivem odstínu berlínská modř.

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	1	12 hm. % PVB obarvené	12 hm. % PVB	5V
2	1	12 hm. % PVB obarvené	12 hm. % PVB obarvené	5V
3	1	12 hm. % PVB obarvené	12 hm. % PVB	5V
4	1	12 hm. % PVB obarvené	10 hm. % PVB	5V
5	1	12 hm. % PVB + inkoust	12 hm. % PVB	5V
6	2	12 hm. % PVB obarvené	12 hm. % PVB	5V
7	1	12 hm. % PVB obarvené	-	5V
8	1	12 hm. % PVB	Akrylová barva červená	8V
9	1	12 hm. % PVB	Akrylová barva červená	5V
10	1	12 hm. % PVB	Akrylová barva červená	7,5V
11	1	10 hm. % PVB	Akrylová barva červená	7,5V
12	1	12 hm. % PVB obarvené	Akrylová barva červená	5V



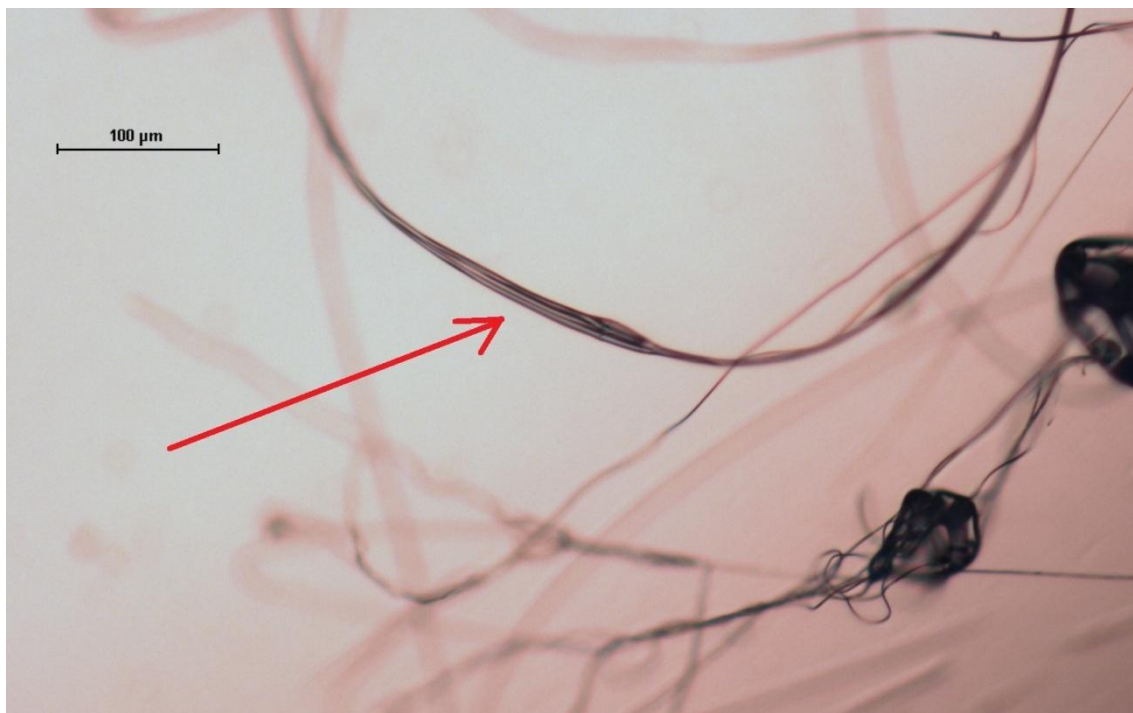
Obrázek 28 – Snímek vzorku 10x 2-1 – Na snímku je vidět separace pigmentového barviva na vlákna ze samostatného roztoku PVB. Pro experiment bylo použito 12 hm. % PVB obarvené pigmentovým barvivem a samostatné 12 hm. % PVB. Obarvený polymerní roztok byl aplikován do osy rotace zvlákňovací hlavy a nakapání samotného roztoku 12 hm. % PVB na hladinu obarveného. Měřítko představuje 100 μm. (9. 3. 2015 Liberec)

Obrázek 28 zobrazuje vlákna 12 hm. % PVB s 12 hm. % PVB s pigmentovým barvivem. Při tomto experimentu bylo zkoušeno nadávkování čirého roztoku 12 hm. % PVB do osy rotace zvlákňovací hlavy typu č. 1 (viz kapitola 4.3.1) a na jeho povrch bylo aplikováno obarvené 12 hm. % PVB. Z pozorování na optickém mikroskopu byla vypořovována separace barviva do modrých kapek na vláknech ze samotného roztoku PVB.



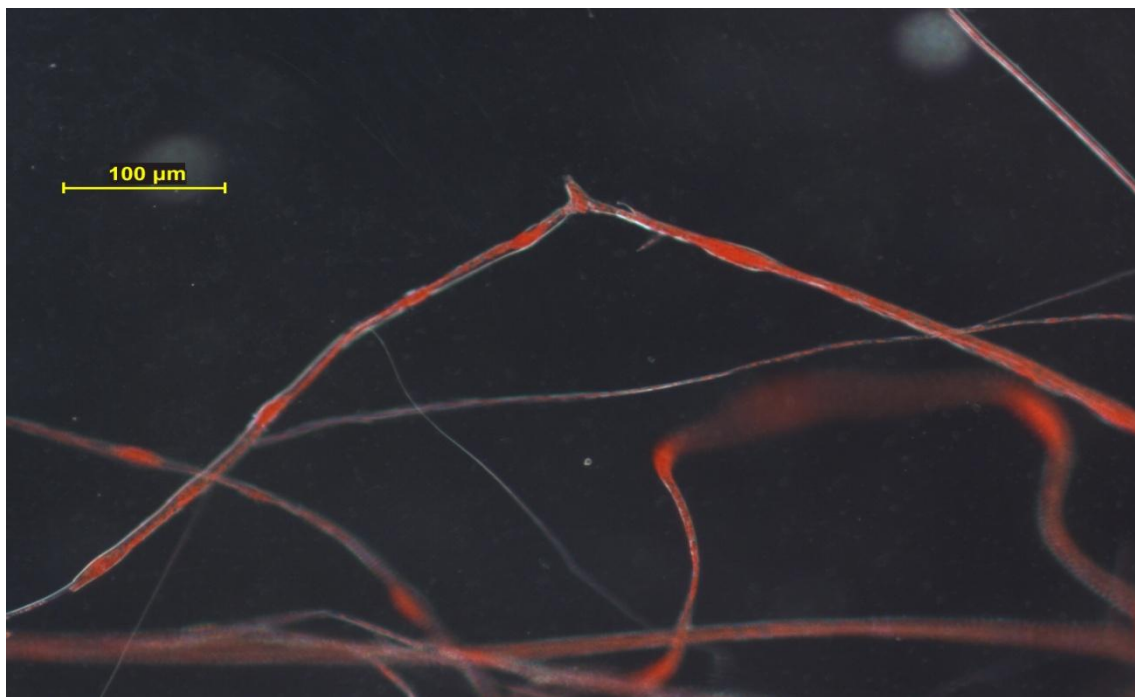
Obrázek 29 – Snímek vzorku 10x 2-2 – separované pigmentové barvivo na samostatných PVB vláknech z roztoku 12 hm. % PVB obarveného pigmentovým barvivem. Měřítka představuje 100 μm. (9. 3. 2015 Liberec)

Na obrázku 29 jsou zobrazena vlákna z experimentu, kdy bylo zkoušeno zvlákňovat samotný roztok 12 hm. % PVB obarvený pigmentovým barvivem. Z obrázku je zřejmé, že z tohoto polymerního roztoku nelze tvořit obarvená vlákna odstředivým zvlákňováním.



Obrázek 30 – Snímek vzorku 10x 2-3 – Na obrázku je červenou šipkou znázorněna část, kde lze předpokládat koaxiální strukturu. Byl použit roztok 12 hm. % PVB jako materiál jádra a 12 hm. % PVB s pigmentovým barvivem jako materiál obalu. Při experimentu bylo zkoušeno aplikování menších kapek obarveného polymerního roztoku přes celou hladinu roztoku čirého tak, že útvar lze vzhledem přirovnat hmyzu slunéčko sedmitečné. Měřítka představuje 100 μm. (9. 3. 2015 Liberec)

Na obrázku 30 je u vzorku 10x 2-3 zřetelný úsek vlákna, který by mohl být koaxiální strukturou (vyznačené červenou šipkou). S největší pravděpodobností tato struktura vznikla při odpařování rozpouštědla v průběhu procesu odstředivého zvlákňování na povrchu vlákna a jedná se o rýhy na povrchu zkrouceného vlákna. Pro experiment byl použit roztok 12 hm. % PVB a 12 hm. % PVB s pigmentovým barvivem. Při experimentu bylo zkoušeno aplikování menších kapek obarveného polymerního roztoku přes celou hladinu čirého polymerního roztoku tak, že útvar lze vzhledem přirovnat hmyzu slunéčko sedmitečné.



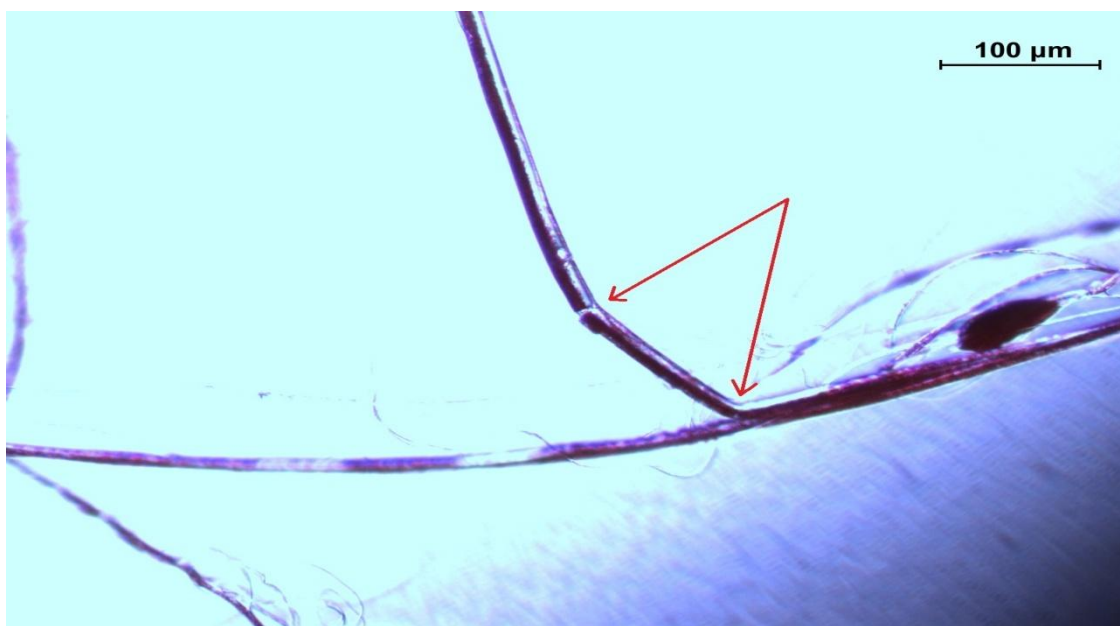
Obrázek 31 – Snímek vzorku 10x 2-8 – Při experimentu bylo použito roztoku 12 hm. % PVB a červené akrylové barvy. Na snímku je patrné nerovnoměrné rozptýlení barvy na vláknech PVB. Měřítka představuje 100 μm . (9. 3. 2015 Liberec)



Obrázek 32 – Snímek vzorku 20x 2-9a – Na snímku je zelenou šipkou vyznačený neúplný zlom, v jehož středu je jasně tmavé „jádro“ vlákna. Z toho lze usuzovat koaxiální strukturu, kterou navíc podporuje i struktura vyznačená zelenou elipsou. V elipse je patrné tmavé „jádro“ se slaběji zabarveným „obalem“. Měřítka představuje 50 μm . (9. 3. 2015 Liberec)

Na snímku 10x 2-8 (Obr. 31) je vidět nezvykle deformované vlákno. Krom vzniklých perliček je na vláknu patrná nerovnoměrná vrstva červené akrylové barvy. Není zde však jednoznačně prokazatelné, zda je akrylová barva rozptýlena uvnitř vlákna nebo na jeho povrchu. Akrylová barva byla aplikována do středu, tj. do osy rotace zvlákňovací hlavy a roztok 12 hm. % PVB byl aplikován těsně po jejím obvodu, tj. obě složky byly v kontaktu před začátkem zvlákňování.

Na snímku 20x 2-9a (obr. 32) je vidět zlom na vláknu vyznačený zelenou šipkou. Tento zlom není úplný, v jeho středu je viditelné jasně tmavé vlákno. Z toho lze usuzovat, že zobrazená struktura může být koaxiální. To by navíc mohlo být podpořeno strukturou na tomtéž vlákne, která je vyznačena v zelené elipse. Struktura má nápadné znaky, které tvoří jasně ohraničené „jádro“ a „obal“.



Obrázek 33 – Snímek vzorku 20x 2-9b – Na snímku jsou červenými šipkami vyznačeny dva lomy, kdy je červená akrylová část přerušená, ale čirá část tvořená PVB souvislá. Struktura na snímku je nápadně podobná struktuře strana-strana. Měřítko představuje 100 μm. (9. 3. 2015 Liberec)

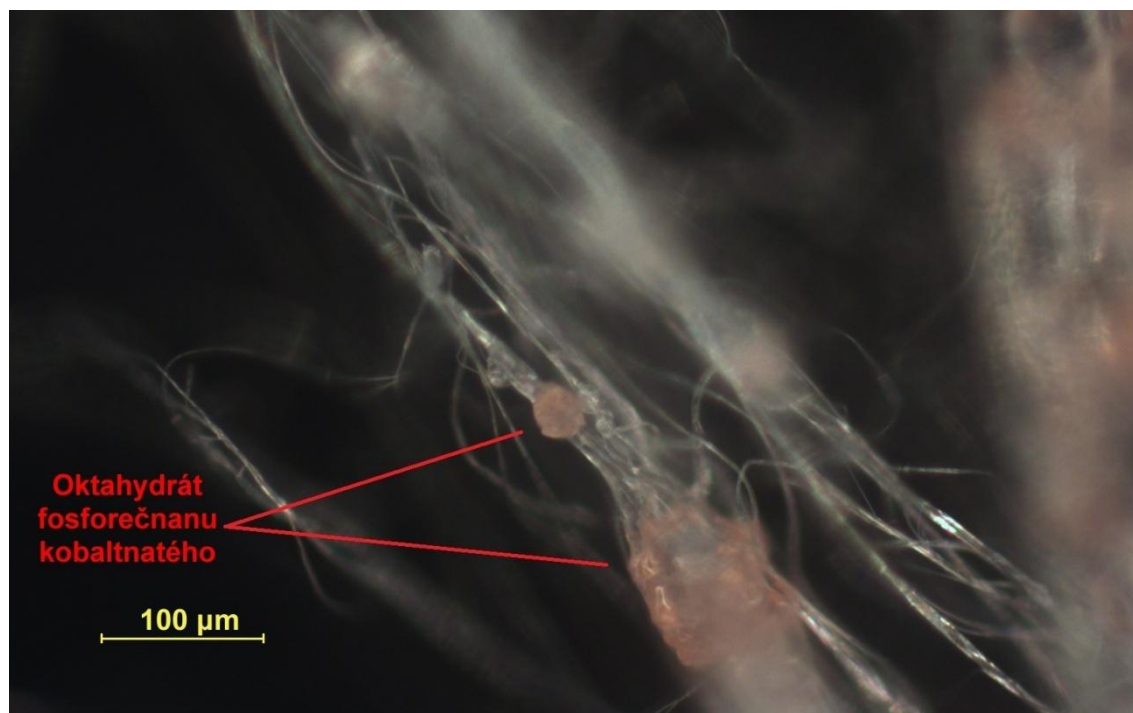
Na obrázku 33 je patrný defekt, kdy je akrylová část vlákna přerušená (červené šipky), avšak čirá složka PVB dále udržuje vlákno pohromadě. Struktura je nápadně podobná struktuře „strana-strana“.

Experiment č. 3

Při tomto experimentu bylo použito dvoukomorové zvlákňovací hlavy č. 3 (viz kapitola 4.2) s nejmenším průměrem. Při následné analýze na optickém mikroskopu byla některá vlákna mezi krycím a podložním sklíčkem zakápnuta kapkou vody. Při použití vody byl pod mikroskopem lépe vidět drobný pigment akrylové barvy. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 3.

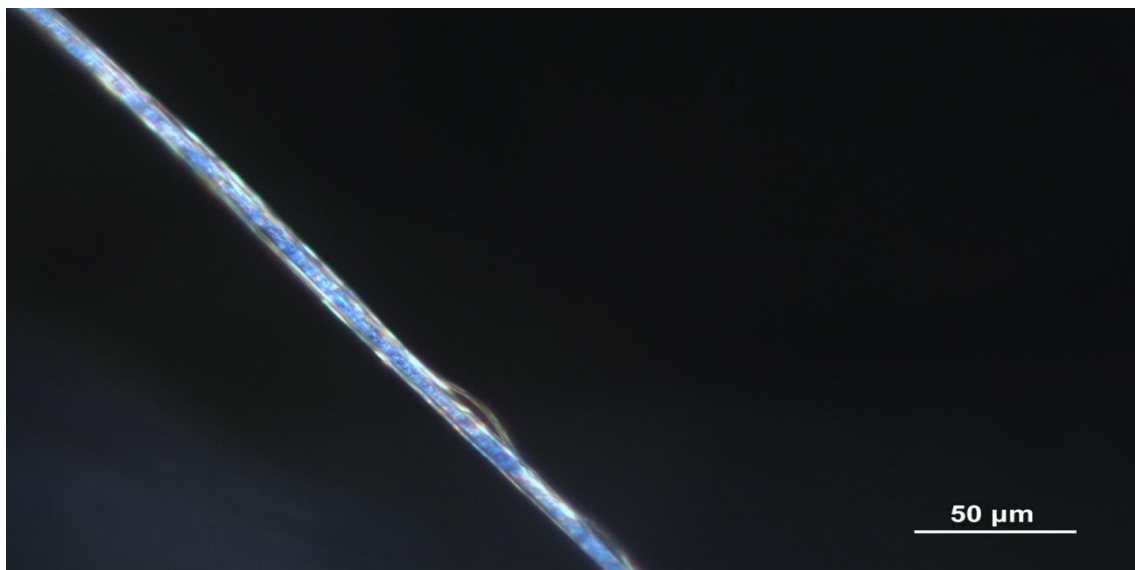
Tabulka 3 – Parametry experimentu č. 3; ①= oktahydrát fosforečnanu kobaltnatého

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	3	12 hm. % PVB	12 hm. % PVB + ①	5V
2	3	12 hm. % PVB	12 hm. % PVB + ①	5V
3	3	12 hm. % PVB	12 hm. % PVB + ①	5V
4	3	12 hm. % PVB + ①	Modrá akryl. Barva	5V
5	3	Modrá akryl. Barva	12 hm. % PVB	5V
6	3	Modrá akryl. Barva	12 hm. % PVB	5V

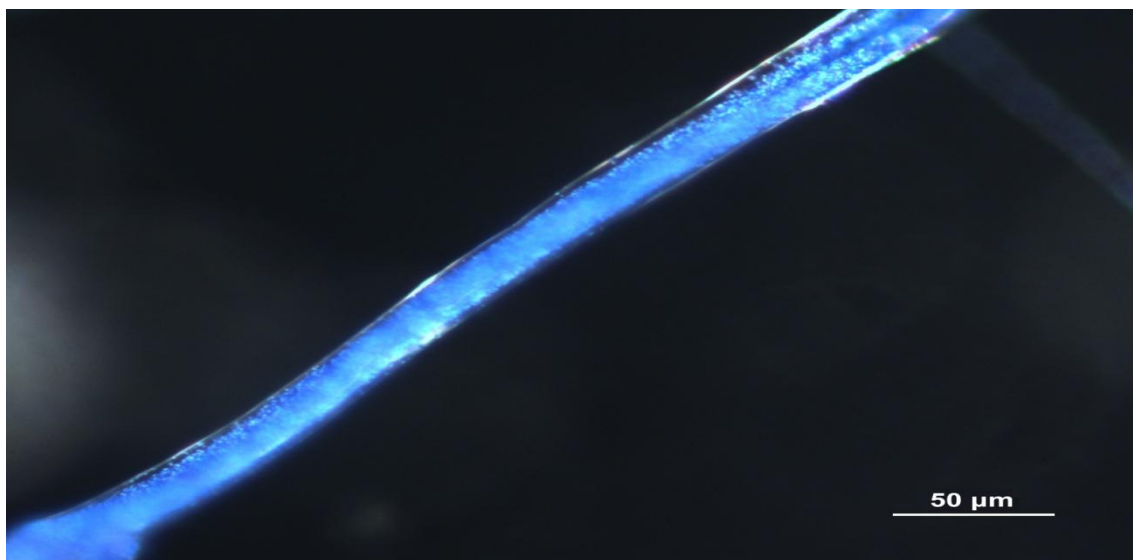


Obrázek 34 – Snímek vzorku 10x 3-2 – červené šipky zobrazují segmenty separovaného oktahydrátu fosforečnanu kobaltnatého. Tento prášek byl použit za účelem zviditelnění vláken na elektronovém mikroskopu. Při experimentu bylo použito samostatného roztoku 12 hm. % PVB pro obal a roztok 12 hm. % PVB s práškem oktahydrátu fosforečnanu kobaltnatého pro jádro. Měřítka představuje 100 μm. (5. 5. 2015 Liberec)

Na obrázku 34 jsou zobrazena vlákna z roztoku 12 hm. % PVB a kovového prášku oktahydrátu fosforečnanu kobaltnatého. Obdobně jako u práškového pigmentu se i tento prášek separoval na vzniklých PVB vláknech do defektů - kapek. U tohoto kovového prášku byl pokus několikrát opakován, avšak tato kombinace se velice obtížně zvlákňovala, proto nebyl tento prášek použit v dalších experimentech. Oktahydrát fosforečnanu kobaltnatého byl zkoušen za účelem zviditelnění vláken pod elektronovým mikroskopem. Pomocí SEM byly pozorovány pouze „vysvícené“ defekty – kapky.



Obrázek 35 – Snímek vzorku 20x 3-5 - Vlákna z roztoku 12 hm. % PVB a modré akrylové barvy s možnou koaxiální strukturou. Měřítka představuje 50 µm. (5. 5. 2015 Liberec)



Obrázek 36 – Snímek vzorku 20x 3-6 ve vodě – Vlákna z roztoku 12 hm. % PVB a modré akrylové barvy s možnou koaxiální strukturou. Na tomto snímku byla vlákna mezi krycím a podložním sklíčkem zakápnuta destilovanou vodou. Měřítka představuje 50 µm. (5. 5. 2015 Liberec)

Obrázky 35 a 36 zobrazují vlákna z roztoku 12 hm. % PVB a modrou akrylovou barvu. Rozdíl mezi těmito experimenty byl pouze v aplikovaném množství obou komponent. U vzorku 20x 3-5 bylo aplikováno třetinové množství komponent oproti vzorku 20x 3-6. V obou případech je zřetelný jasně modrý střed s tenkými, nerovnoměrnými okraji a v případě vzorku 20x 3-6 ve vodě i s malým množstvím rozptýleného pigmentu modré akrylové barvy v obalu. Z pozorování vláken na optickém mikroskopu lze předpokládat koaxiální strukturu, avšak je možné, že se jedná o strukturu strana-strana.

Experiment č. 4

Při experimentu byl ve všech případech použit roztok 12 hm. % PVB pro obal a akrylová barva pro jádro. Hodnota elektrického napětí byla nastavena na 5V a 9V.

Tabulka 4 – Parametry experimentu č. 4

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	1	12 hm. % PVB	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	5V
2	1	12 hm. % PVB	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	9V
3	1	12 hm. % PVB	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	9V
4	1	12 hm. % PVB	Modrá a Červená akrylová barva + 12 hm. % PVB	5V
5	3	12 hm. % PVB	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	5V
6	3	12 hm. % PVB	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	9V

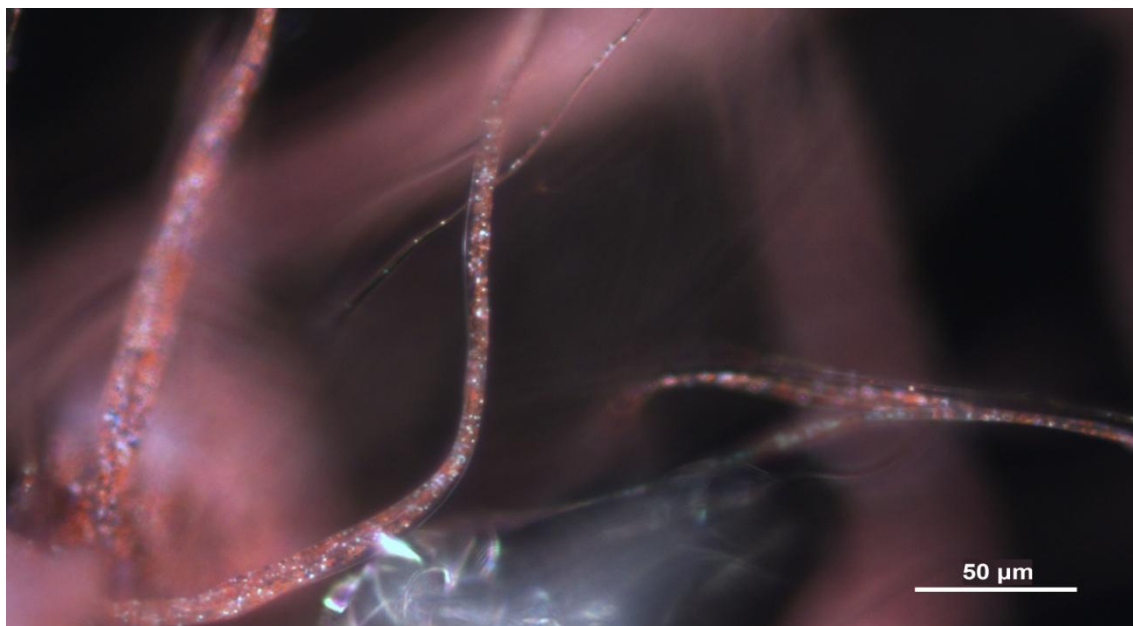


Obrázek 37 – Snímek vzorku 20x 4-1 ve vodě – Na snímku je dobře vidět rozptýlení jemného pigmentu akrylové barvy ve vláknech s velmi malým průměrem. Měřítka představuje 50 μm. (19. 5. 2015 Liberec)

Na obrázku 37 je vidět, jak je pigment modré akrylové barvy dispergován na tenkých vláknech 12 hm. % PVB. Obrázek 38 ukazuje stejná vlákna ze stejného experimentu ale s větším průměrem. Červenou šipkou je navíc vyznačen úsek s možnou koaxiální strukturou.



Obrázek 38 – Snímek vzorku 20x 4-3 ve vodě – Červená šipka ukazuje k vláknu s místem s možnou koaxiální strukturou. Byl použit roztok 12 hm. % PVB a modrá akrylová barva. Měřítka představuje 50 μm. (19. 5. 2015 Liberec)



Obrázek 39 – Snímek vzorku 20x 4-4 ve vodě – Rozptýlení červeného a modrého pigmentu akrylových barev uvnitř čirého PVB vlákna. Měřítka představuje 50 μm. (19. 5. 2015 Liberec)

Pro tvorbu vláken, které jsou zobrazeny na obrázku 39, byla použita směs červené a modré akrylové barvy, která byla aplikována do osy rotace zvlákňovací hlavy. Do okruží kolem nadávkované barevné směsi bylo aplikováno samotné 12 hm. % PVB jako obalový materiál. Je zřetelně vidět rozptýlení pigmentu akrylových barev uvnitř čirého PVB vlákna.

Experiment č. 5

Tento experiment byl zaměřen na analýzu vláken pod optickým mikroskopem (Nikon) na katedře textilních technologií. Byly připraveny 3 vzorky ze stejného roztoku 12 hm. % PVB a modré akrylové barvy. Při procesu zvlákňování byla hodnota elektrického napětí na zdroji nastavena na 4V. Experiment byl proveden se zvlákňovací hlavou č. 1. Na obrázku 40 je vidět snímek vláken vzniklých zvlákňováním polymerního roztoku 12 hm. % PVB a modré akrylové barvy. Na obrázku je vidět rozptýlení pigmentu akrylové barvy na povrchu PVB vláken.



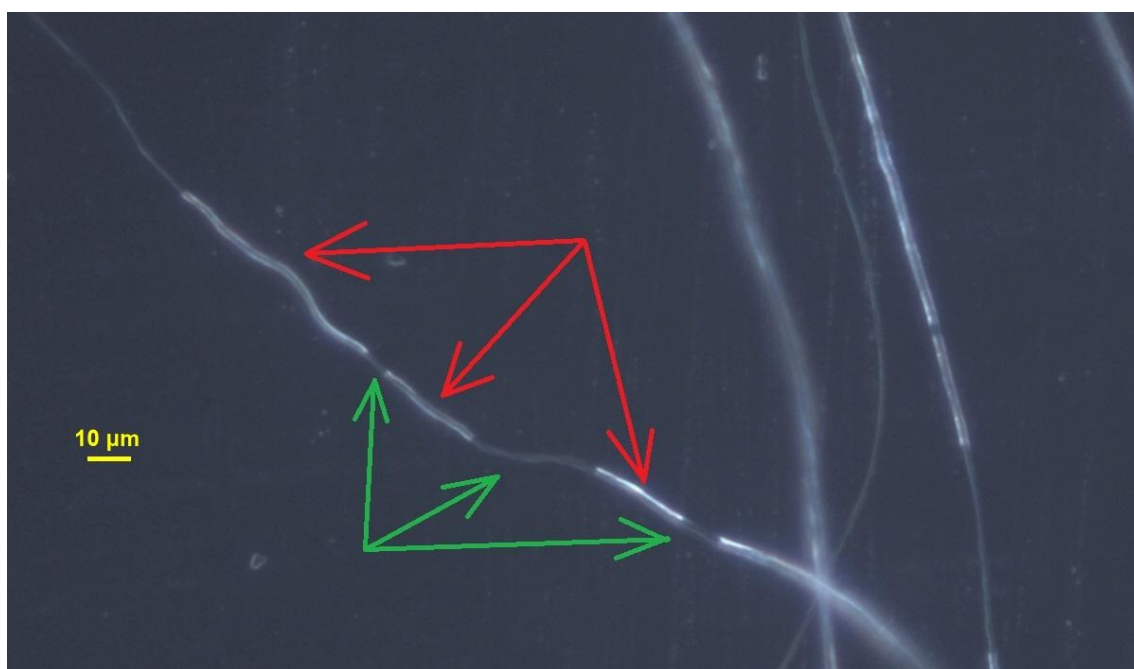
Obrázek 40 – Snímek vzorku 20x 5-8 – Na snímku jsou vidět modré pigmenty akrylové barvy na jemných čířých vláknech PVB. Měřítka představuje 100 μm. (15. 6. 2015 Liberec)

Experiment č. 6

Při tomto experimentu bylo použito více typů polymerních roztoků. Nově byly zkoumány roztoky polyamidu 6 o koncentraci 20 hm. % v kyselině octové a roztok 14 hm. % PVA v destilované vodě. Bylo vyzkoušeno rozpuštění pigmentového barviva odstínu berlínská modř v roztoku 14 hm. % PVA. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 – Parametry experimentu č. 6; MODRÉ 14 hm. % PVA = 14 hm. % PVA obarvené pigmentovým barvivem odstínu berlínská modř.

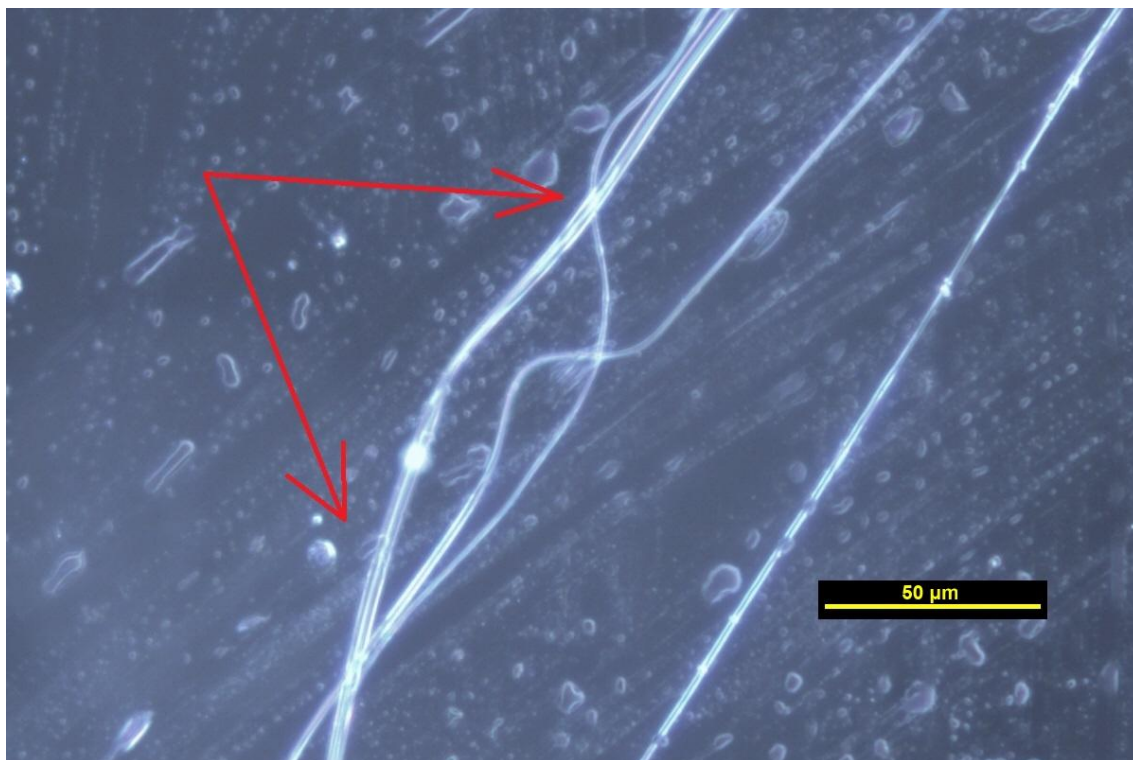
Vzorek	Zvláknovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	2	12 hm. % PVB	14 hm. % PVA	4V
2	2	20 hm. % PA6	12 hm. % PVB	4V
3	1	20 hm. % PA6	12 hm. % PVB	4V
4	1	12 hm. % PVB	MODRÉ 14 hm. % PVA	4V
5	1	14 hm. % PVA	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	4V
6	1	20 hm. % PA6	Modrá akrylová barva + 12 hm. % PVB	4V



Obrázek 41 - Snímek vzorku 20x 6-3 – Na snímku je vyznačeno různě „pruhované“ vlákno. Při tomto experimentu bylo použito roztoku 20 hm. % PA6 pro obal a roztok 12 hm. % PVB pro jádro. Měřítka představuje 10 μm . (23. 11. 2015 Liberec)

Na obrázku 41 je polymerní vlákno se zajímavým efektem. Na vlákně jsou dobře rozlišitelné pruhy. To může být způsobeno tím, že barevnými šipkami vyznačené úseky vlákna jsou tvořeny jiným typem použitého polymeru. Toto vlákno vzniklo z polymerních roztoků 20 hm. % PA6 pro obal a roztok 12 hm. % PVB pro jádro.

Na obrázku 42 jsou červenými šipkami vyznačená místa s možnou koaxiální strukturou. Při tomto experimentu byly použity polymerní roztoky 12 hm. % PVB a 14 hm. % PVA obarvený pigmentovým barvivem. U tohoto vzorku vláken PVA nedocházelo k takové separaci barviva jako u vzorků vláken PVB. Obr. 43 demonstruje perličkový efekt na vlákně z roztoků 20 hm. % PA6 a 12 hm. % PVB s modrou akrylovou barvou. I když byl použit obarvený polymerní roztok, bylo rozptýlení pigmentu modré akrylové barvy v roztoku 12 hm. % PVB značně velké a proto jsou barevné rozdíly těžko viditelné.



Obrázek 42 - Snímek vzorku 20x 6-4 – Červenými šipkami jsou vyznačeny úseky vlákna, které by mohly být koaxiální strukturou. Bylo použito roztoků 12 hm. % PVB a 14 hm. % PVA obarveného pigmentovým barvivem. Měřítka představuje 50 μm . (23. 11. 2015 Liberec)



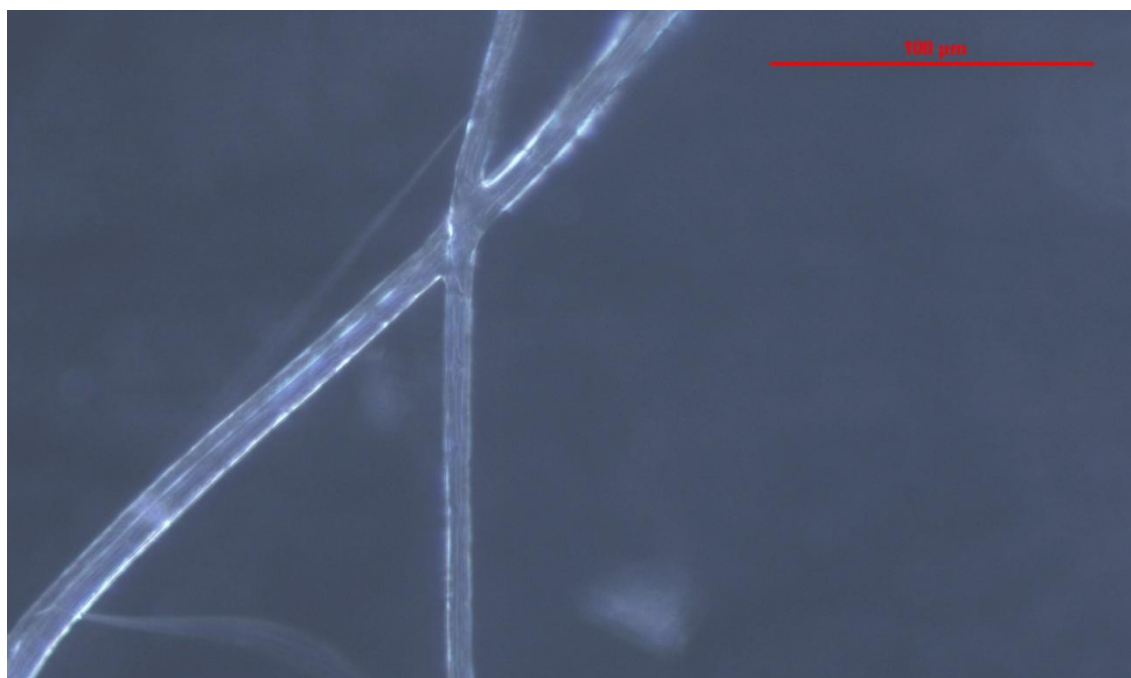
Obrázek 43 - Snímek vzorku 10x 6-6 – Perličkový efekt na vláknu z roztoků 20 hm. % PA6 a 12 hm. % PVB s modrou akrylovou barvou. Měřítka představuje 100 μm . (23. 11. 2015 Liberec)

Experiment č. 7

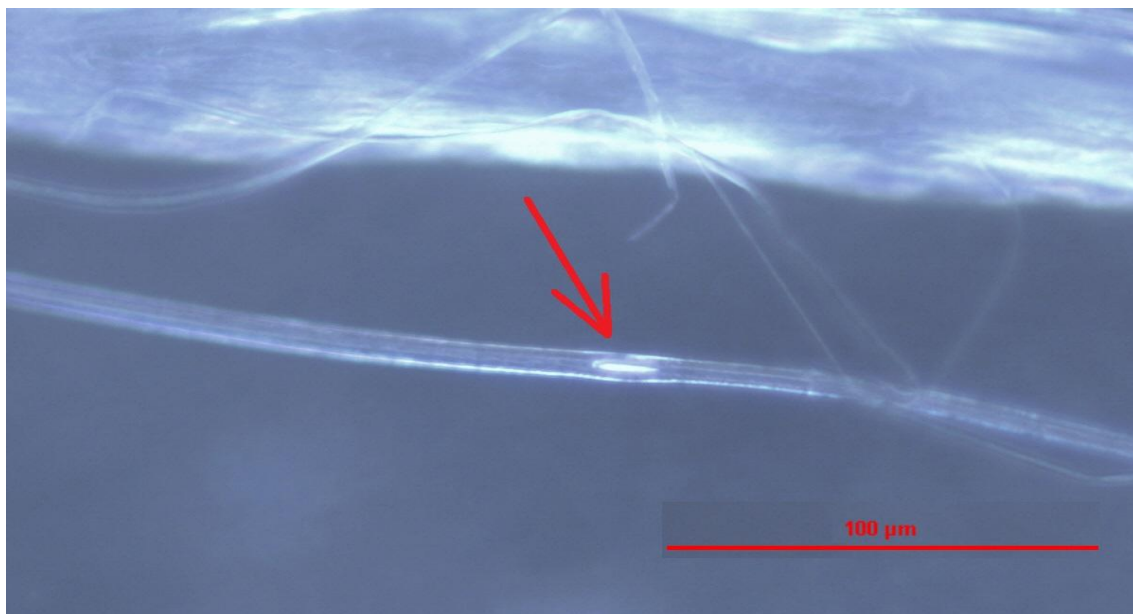
U tohoto experimentu byl pro do zvlákňovacích pokusů zahrnut další typ polymeru a to polykaprolakton (PCL) o koncentraci 16 hm. % rozpuštěný v chloroformu a etanolu v poměru 9:1. Připravený PCL polymerní roztok byl vyzkoušen se všemi předešlými polymerními roztoky. U sedmého vzorku byl polykaprolakton smíchán s červenou akrylovou barvou v poměru 2:1 ve prospěch PCL. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 – Parametry experimentu č. 7

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	1	14 hm. % PVA	12 hm. % PVB	5V
2	1	12 hm. % PVB	14 hm. % PVA	5V
3	1	16 hm. % PCL	12 hm. % PVB	5V
4	1	12 hm. % PVB	16 hm. % PCL	5V
5	1	14 hm. % PVA	20 hm. % PA6	5V
6	1	20 hm. % PA6	14 hm. % PVA	5V
7	1	14 hm. % PVA	16 hm. % PCL + Červená akrylová barva v poměru 2:1	5V



Obrázek 44 – Snímek vzorku 20x 7-3a ve vodě – U obou vláken křížících se do písmene „X“ je patrný zajímavý efekt mezi středem a obalem vlákna, patrnější u vlákna s větším průměrem. Strukturou tyto vlákna vypadají jako koaxiální. Byl použit roztok 12 hm. % PVB jako materiál jádra a 16 hm. % PCL jako materiál obalu. Měřítka představuje 100 μm. (9. 12. 2015 Liberec)



Obrázek 45 – Snímek vzorku 20x 7-3b ve vodě – Na snímku je vidět stejný efekt mezi středem a obalem vlákna, jako u obr 41. Červenou šipkou vyznačená bublinka uvnitř vlákna podporuje možnost koaxiální struktury. Bylo použito neobarvených čirých roztoků 12 hm. % PVB jako materiál jádra a 16 hm. % PCL jako materiál obalu. Měřítka představuje 100 μm . (9. 12. 2015 Liberec)

Obrázky 44 a 45 zobrazují vlákna se zajímavým efektem. I když byly použity čiré neobarvené polymerní roztoky, podařilo se vytvořit mezi středem a obalem vlákna rozeznatelnou hranici. Na obrázku 45 je navíc vidět bublinka uvnitř vlákna, vyznačená červenou šipkou. Při bližším pohledu je vidět, že struktura vlákna by mohla být koaxiální, což podporuje i umístění bublinky. Při experimentu bylo použito polymerního roztoku 12 hm. % PVB jako materiál jádra a 16 hm. % PCL jako materiál obalu.



Obrázek 46 - Snímek vzorku 10x 7-5 ve vodě - Na snímku je vlákno vzniklé při zvlákňování roztoku 14 hm. % PVA jako materiál obalu a roztoku 20 hm. % PA6 jako materiál jádra. Na snímku je vidět vlákno s možnou koaxiální strukturou. Může se ale jednat o rýhu na povrchu vlákna vzniklou odpařováním rozpouštědla při zvlákňovacím procesu. Kulaté objekty na snímku jsou vzduchové bublinky. Měřítka představuje 100 μm . (9. 12. 2015 Liberec)

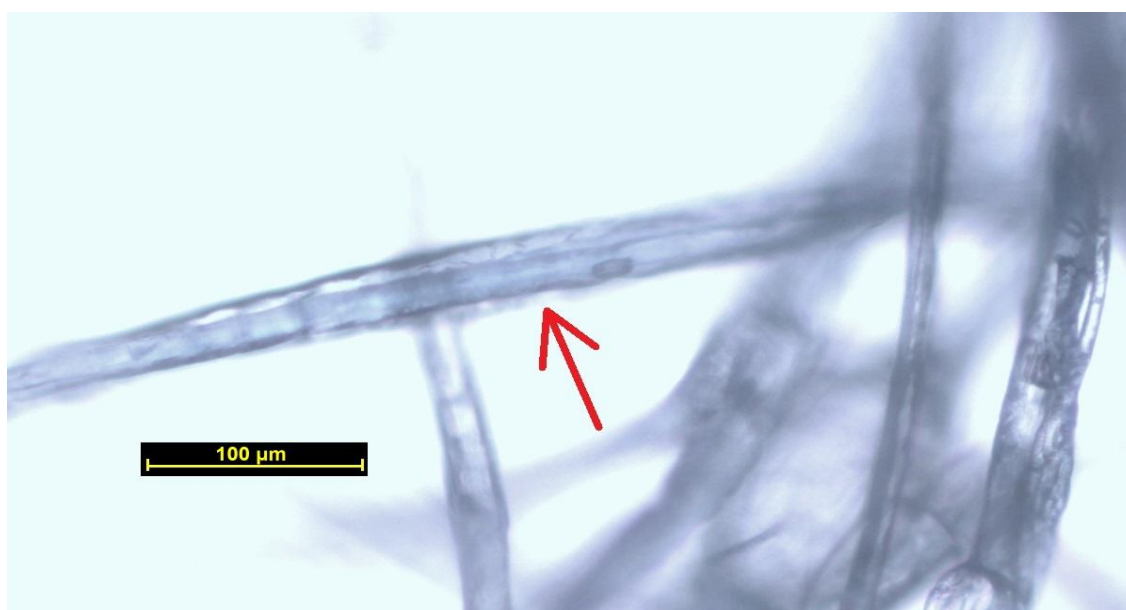
Na obrázku 46 je dobře viditelné vlákno s tmavým středem a čirým obalem. U tohoto vlákna lze předpokládat koaxiální strukturu. Zobrazená struktura by ale mohla být tvořena i defektem na povrchu vlákna. Defekt by mohla být podélná rýha po celém vlákně, která mohla vzniknout rychlým odpařováním rozpouštědla v průběhu zvlákňovacího procesu. Byl použit roztok 14 hm. % PVA jako materiál obalu a roztok 20 hm. % PA6 jako materiál jádra.

Experiment č. 8

Pro tento experiment bylo použito zeleného lihového barviva, dispergovaného v etanolu. Takto obarveným etanolem byl připraven zelený polymerní roztok 12 hm. % PVB který byl použit jako materiál jádra a testován v kombinaci s ostatními polymerními roztoky použitými v předchozích experimentech. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 7. Při pozorování vzniklých vláken na optickém mikroskopu však zbarvení vláken není příliš výrazné, což je způsobeno nízkou citlivostí snímací kamery uvnitř mikroskopu.

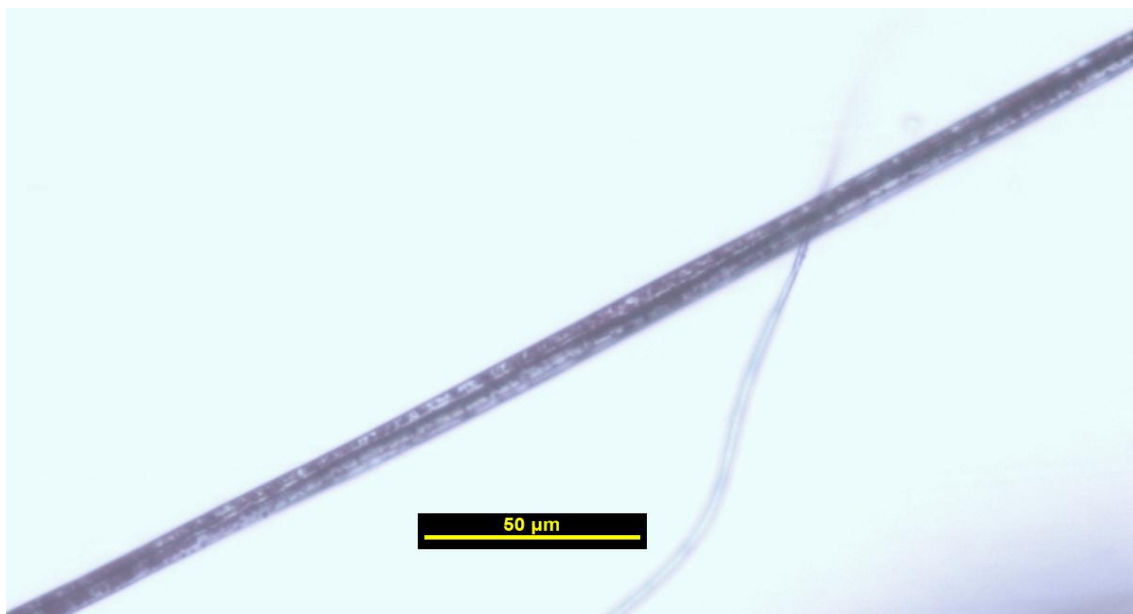
Tabulka 7 – Parametry experimentu č. 8 - Zelené 12 hm. % PVB = 12 hm. % PVB rozpuštěné v etanolu obarveném zeleným lihovým barvivem

Vzorek	Zvlákňovací hlava	Obal	Jádro	Elektrické napětí
1	1	-	Zelené 12 hm. % PVB	5
2	1	12 hm. % PVB	Zelené 12 hm. % PVB	5
3	1	14 hm. % PVA	Zelené 12 hm. % PVB	5
4	1	16 hm. % PCL	Zelené 12 hm. % PVB	5
5	1	20 hm. % PA6	Zelené 12 hm. % PVB	5
6	1	Červená akrylová barva	Zelené 12 hm. % PVB	5

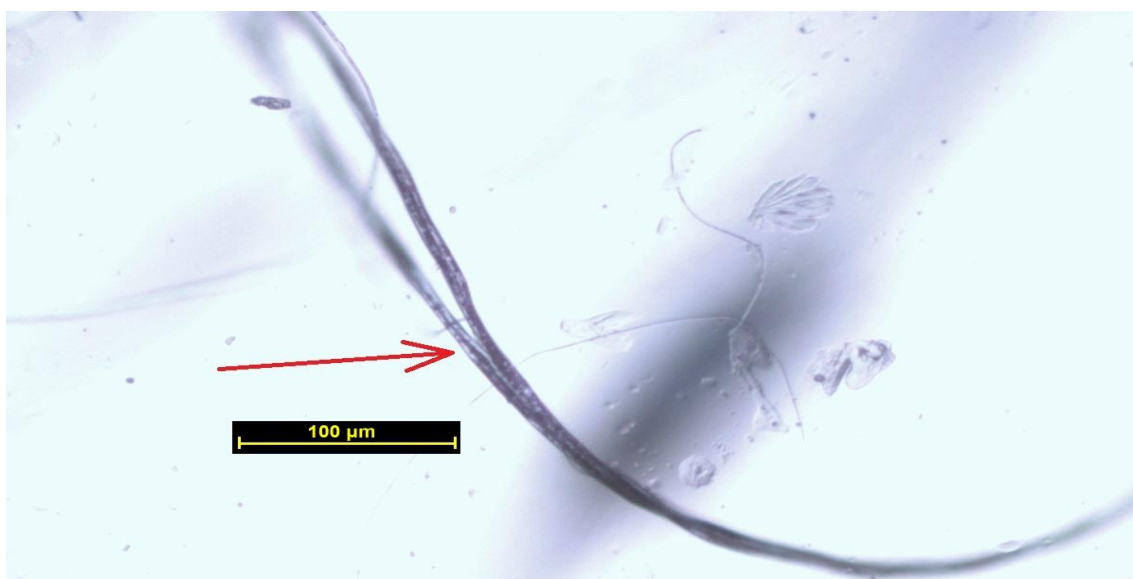


Obrázek 47 - Snímek vzorku 10x 8-2 – Červenou šipkou je na snímku vyznačeno místo s možnou koaxiální strukturou nebo se strukturou „strana-strana“. Pro experiment bylo použito polymerního roztoku 12 hm. % PVB obarveného zeleným lihovým barvivem pro materiál jádra a čirého polymerního roztoku 12 hm. % PVB pro materiál obalu. Měřítka představuje 100 μm. (21. 3. 2016 Liberec)

Na obr. 47 je zobrazen zajímavý defekt. V oblasti vyznačené červenou šipkou lze rozpoznat čirou a nazelenalou část vlákna. V nazelenalé části je ještě rozlišitelný defekt ve formě bublinky uvnitř vlákna. Struktura tohoto vlákna by mohla být koaxiální nebo i „strana-strana“.



Obrázek 48 - Snímek vzorku 20x 8-6a – Na zobrazeném vláknu je vidět úsek se zajímavým efektem mezi středem a obalem. Pro experiment byl použit roztok 12 hm. % PVB v etanolu obarvený zeleným lihovým barvivem. Měřítka představuje 50 μm. (21. 3. 2016 Liberec)



Obrázek 49 - Snímek vzorku 10x 8-6b – Červenou šipkou je vyznačen úsek vlákna s možnou koaxiální strukturou. Při experimentu bylo použito červené akrylové barvy jako materiál jádra. Pro obal byl použit roztok 12 hm. % PVB v etanolu obarvený zeleným lihovým barvivem. Měřítka představuje 100 μm. (21. 3. 2016 Liberec)

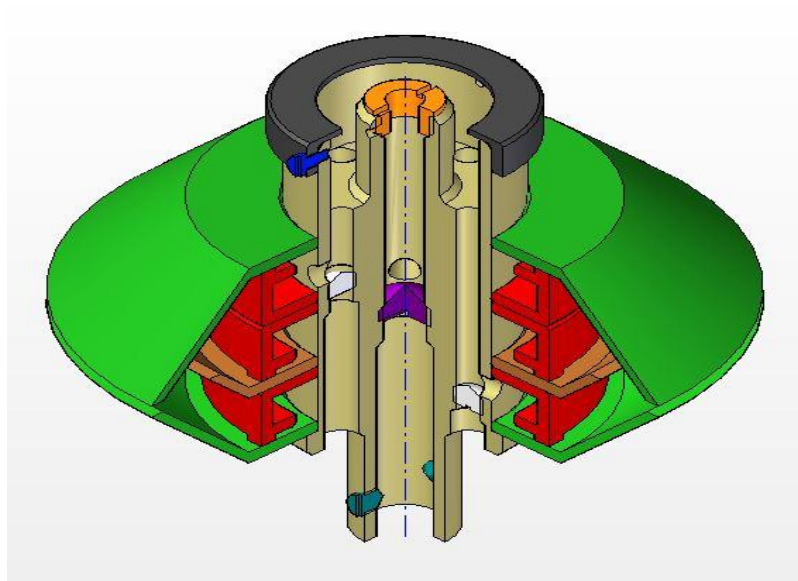
Obrázky 48 a 49 zobrazují vlákna ze stejného experimentu. Na snímcích je dobře patrná souvislá tmavá linie v jejich středu (vyznačená červenou šipkou u obr. 49). Tato linie je tvořena červenou akrylovou barvou. Obal tmavého středu je tvořen polymerním roztokem 12 hm. % PVB obarvený zeleným lihovým barvivem s drobným rozptýlením pigmentu červené akrylové barvy.

5. Diskuze

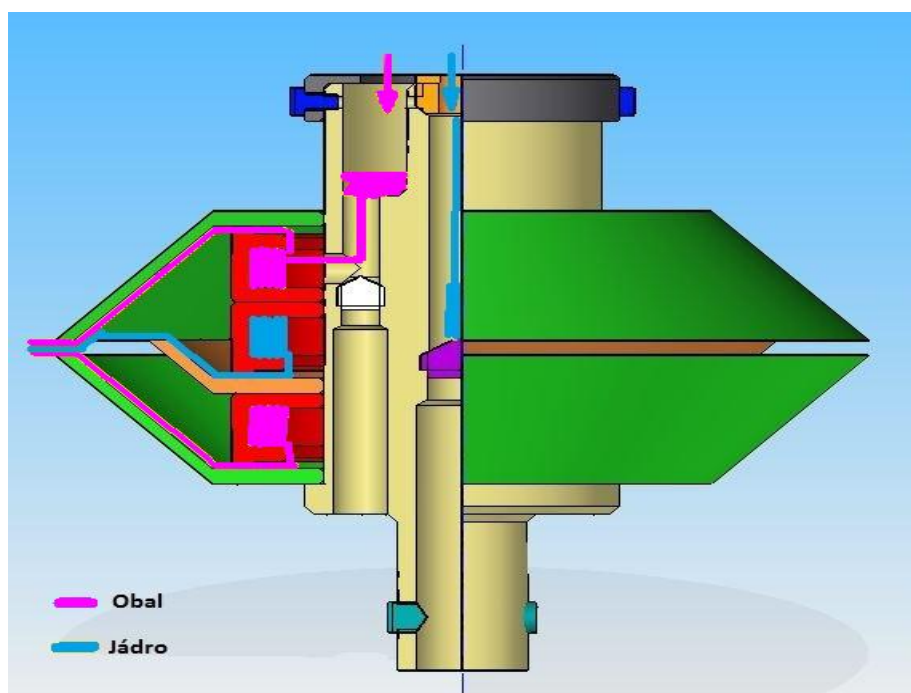
Odstředivé zvlákňování je relativně jednoduchou technologií zvlákňování polymerních vláken, což pro mě bylo zajímavým podmětem a současně i důvodem, proč jsem si toto téma vybral ke zpracování. Dalším důvodem výběru tohoto tématu byl fakt, že v době zahájení psaní bakalářské práce neexistovala publikace nebo vědecký článek o koaxiálním odstředivém zvlákňování.

Při vlastních pokusech byly použity relativně jednoduché zvlákňovací hlavy, z nichž neúčinnější byla plochá disková zvlákňovací hlava č. 1 (viz kapitola 4.3.1). Důvodem byl pravděpodobně její největší průměr, neboť obě dvojkomorové zvlákňovací hlavy byly menšího průměru. Na základě těchto poznatků byl vypracován návrh složitější „štěrbínové“ zvlákňovací hlavy, složené z více dílů, který se nestihl zrealizovat ani otestovat. Návrh „štěrbínové“ zvlákňovací hlavy je na obr. 50 a je inspirován americkým patentem z roku 1965 (*Process and apparatus for spinning bi-component micro-denier fibers*, No. 3,358,322) na produkci bikomponentních vláken odstředivým zvlákňováním. Hlavní myšlenkou této zvlákňovací hlavy je obalení vláken jádra filmem z obalového materiálu ze dvou stran, který by se následně spojil v jediný a souvislý film na povrchu jádra.

Navrhovaná „štěrbínová“ zvlákňovací hlava obsahuje dvě komory pro dávkování materiálu pro jádro (situovaná v ose rotace) a materiálu pro obal. Soustavou kanálků jsou polymerní roztoky dopravovány do tří zvlákňovacích komor. Zvlákňovací komory plní současně funkci zásobníku materiálu a vyrovnávací. Vlivem odstředivých sil se nejprve rovnoměrně zaplní a poté dojde k začátku zvlákňovacího procesu. Zvlákňovací komora pro materiál jádra je situována mezi dvě zvlákňovací komory pro materiál obalu (červené díly na obr. 50 a 51), princip je schematicky naznačen na obrázku 51. V soustavě kanálků jsou zašroubovány ucpávky (díly bílé a fialové barvy na obr. 50 a 51), které pouze zaslepují průchozí otvory. Tyto průchozí otvory by měly zabezpečit snadnější čištění zvlákňovací hlavy. Podle mého názoru je hlavní výhodou této zvlákňovací hlavy ta skutečnost, že všechny zvlákňovací komory (červené díly) mají stejný průměr a tedy i stejné obvodové rychlosti a počáteční podmínky.



Obrázek 50 – Návrh vicedílné „štěrbinové“ zvlákňovací hlavy (Liberec 10. 3. 2016). Komora pro jádrový materiál je umístěna uprostřed mezi dvěma komorami pro obalový materiál. Polymerní roztoky jsou do zvlákňovacích komor dopravovány soustavou kanálků. Zvlákňovací komory (červené díly) mají dvě funkce – zásobník materiálu a rovnoměrné rozptřeni po celém obvodu. Jakmile se vlivem odstředivých sil zvlákňovací komory zaplní, dojde k jejich „přetečení“ a polymerní trysky se začnou odtrhávat a dopadat na disky (zelené a oranžový díl) po kterém potečou až ke „štěrbině“ kde dojde k odtrhu. Obalování vláken probíhá na zelených discích.



Obrázek 51 – schéma předpokládané funkce zvlákňovací hlavy

Dalším bodem, který bych doporučil při budoucím výzkumu metody výroby koaxiálních vláken vyřešit, je prokazování a analyzování vzorků. Při experimentech byla využívána výhradně metoda optické mikroskopie, u které nebylo možné jednoznačně potvrdit koaxiální („jádro-plášť“) strukturu vláken.

6. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, zda je možné produkovat vlákna typu „jádro-plášť“ technologií „bezjehlového“ odstředivého zvlákňování. Vzhledem k tomu, že technologie tvorby koaxiálních vláken pomocí odstředivého zvlákňování není dosud prozkoumána, nebylo v podstatě možné se při zpracovávání bakalářské práce odrazit od vědeckých poznatků. V rámci této práce byla provedena celá řada experimentů.

Bakalářská práce je tvořena dvěma částmi, jsou to teoretická a experimentální část. V teoretické části je popsána technologie výroby vláken tryskovým a „beztryskovým“ způsobem odstředivého zvlákňování. Tato část obsahuje i stručnou historii a jsou zde vysvětleny pojmy procesních a materiálových parametrů v procesu odstředivého zvlákňování a stručně popsány další rozšířené způsoby výroby převážně polymerních vláken. Dále jsou popsány hlavní části zařízení pro odstředivé zvlákňování – kolektor a zvlákňovací hlava. V neposlední řadě je zde popsán rovněž vznik vláken rozpadem polymerního filmu na zvlákňovací hlavě.

Hlavním cílem experimentální části bylo zjistit, jestli je možné produkovat vlákna typu „jádro-plášť“ hladinovým odstředivým zvlákňováním. V této části je uveden popis a analýza všech provedených experimentů. Je v ní obsažen popis materiálů použitých pro tvorbu polymerních roztoků a barviv, ale i přímých barev a kovových prášků, které měly zvýraznit výsledné vlákenné struktury. Pro účely této práce byly zkonstruovány speciální dvoukomorové zvlákňovací hlavy pro „bezjehlové“ odstředivé zvlákňování. Na vyrobených zvlákňovacích hlavách byla realizována většina experimentů. Jednotlivé experimenty byly rozřazeny do kapitol a jsou v nich tabulky parametrů z daného experimentu. Mezi sledované parametry patřil např. způsob a množství dávkování polymerního roztoku, případně obarveného polymerního roztoku nebo barviva na zvlákňovací hlavy. Rovněž bylo sledováno, zda elektrické napětí, respektive obvodová rychlost zvlákňovací hlavy, ovlivní vlákennou strukturu. Všechny vyrobené vlákenné struktury byly analyzovány pomocí optické mikroskopie. Bohužel pouze na základě optické analýzy není možné jednoznačně určit, zda bylo koaxiální („jádro-plášť“) struktury dosaženo či nikoliv. Při získávání snímků mimo jiné dochází k určitému zkreslení vlivem snímací kamery optického mikroskopu. Během experimentů byla pozorována vlákna, u kterých byly patrné struktury podobné koaxiální i bikomponentní struktuře vláken typu „strana-strana“.

Během prvotních experimentů byl vytipován polymerní roztok PVB v etanolu o koncentraci 12 hm. %, který byl používán pro všechny další experimenty „bezjehlového“ odstředivého zvlákňování. Při této koncentraci nejlépe docházelo ke vzniku vláken a minimální tvorbě perliček. Rostok 12 hm. % PVB byl zvlákňován především samostatně, ale v některých případech do něj bylo přimícháno pigmentové barvivo, případně prášky těžkých kovů. Ukázalo se, že takto obarvené a připravené roztoky nejsou vhodné pro „bezjehlové“ odstředivé zvlákňování. Při těchto experimentech docházelo totiž vždy k rozpadu obarvených vláken do kapek, které byly zachytávány na vláknech ze samostatného PVB. Naproti tomu se akrylová barva v experimentu ukázala jako vhodný materiál pro další experimenty, neboť dokázala v kombinaci s polymerním roztokem tvořit vláknenné struktury. Současně byla zkoušena různá konfigurace aplikace zvlákňovaných materiálů na zvlákňovací hlavu, ale nebyly pozorovány žádné výraznější změny na vytvořených vláknech.

Během experimentů byly vytvořeny nové – dvoukomorové zvlákňovací hlavy. Díky tomu bylo vypořádáno, že zvlákňovací hlavy by měly mít průměr větší než 50 mm. Při menším průměru totiž dochází k „rozstříku“ polymerního roztoku a hůře se tvoří vlákna. Také se ukázalo, že vícekomorové zvlákňovací hlavy usnadňují aplikaci zvlákňovaných materiálů, což je velmi žádoucí zejména pro kontinuální produkci vláken. Na základě všech pozorování byl zkonstruován trojrozměrný model další zvlákňovací hlavy, která by mohla být použita pro tvorbu koaxiálních vláken pomocí „šterbinového“ způsobu odstředivého zvlákňování.

Věřím, že tato práce je přínosem pro další výzkum metody tvorby koaxiálních nebo bikomponentních vláken pomocí odstředivého zvlákňování.

Seznam literatury a jiných zdrojů

- [1] ZHANG, Xiangwu a Yao LU. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. *Polymer Reviews*. 2014, 54(4): 677-701. DOI: 10.1080/15583724.2014.935858. ISBN 10.1080/15583724.2014.935858. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2014.935858>
- [2] KUŽELOVÁ KOŠŤÁKOVÁ, Eva. TEXTILNÍ NANOMATERIÁLY: 1. přednáška 23. 3. 2015. *Nano[studijní] materiály*[online]. Liberec: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů - KNT, FT, TUL, 2015, 23. 3. 2015 [cit. 2015-7-21]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/Prezentace1_2015_uvod%20NA%20WEB.pdf
- [3] YANG, Bin, Chen LIU, Huanhuan CHEN, Jiaqi SUN a Huaizhong XU. Effective method for high-throughput manufacturing of ultrafine fibres via needleless centrifugal spinning. *Micro & Nano Letters*. 2015, 10(2): 81-84. DOI: 10.1049/mnl.2014.0479. ISBN 10.1049/mnl.2014.0479. Dostupné také z: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2014.0479>
- [4] SARKAR, Kamal, Carlos GOMEZ, Steve ZAMBRANO, Michael RAMIREZ, Eugenio DE HOYOS, Horacio VASQUEZ a Karen LOZANO. Electrospinning to ForcespinningTM. *Materials Today*. 2010, 13(11): 12-14. ISBN 10.1049/mnl.2014.0479. Dostupné také z: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2014.0479>
- [5] LU, Yao, Ying LI, Shu ZHANG, Guanjie XU, Kun FU, Hun LEE a Xiangwu ZHANG. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. *European Polymer Journal* [online]. 2013, 2015-11-22, 49(12): 3834-3845 [cit. 2015-11-22]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.09.017. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305713004771>
- [6] PADRON, Simon, Arturo FUENTES, Dumitru CARUNTU a Karen LOZANO. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2013, 113(2): 024318 1-9. DOI: 10.1063/1.4769886. ISBN 10.1063/1.4769886. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/2/10.1063/1.4769886>

- [7] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. Parametry ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování: ZVLÁKŇOVACÍ ELEKTRODY NEEDLELESS ELECTROSPINNING stacionární, rotační. *Nano[studijní] materiály* [online]. Liberec: Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů - KNT, FT, TUL, 2015, 9. 3. 2015 [cit. 2015-8-15]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/Prezentace%203_2015_orientace%20atd.%20NA%20WEB.pdf
- [8] WEITZ, R. T., L. HARNAU, S. RAUSCHENBACH, M. BURGHARD a K. KERN. Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning. *NANO LETTERS*. 2008, **8**(4): 1187-1191. ISBN 10.1063/1.4769886. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/2/10.1063/1.4769886>
- [9] REN, Liyun, Trevor J. SIMMONS, Fengyuan LU, Ozisik RAHMI a Shiva P. KOTHA. Template free and large-scale fabrication of silica nanotubes with centrifugal jet spinning. *Chemical Engineering Journal*. 254. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.077. ISBN 10.1016/j.cej.2014.05.077. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714006524>
- [10] Cotton Candy History. *Cottoncandy.net* [online]. 2010, 11. 8. 2011 [cit. 2015-11-22]. Dostupné z: <http://www.cottoncandy.net/history.html>
- [11] ZAHŘÁDKOVÁ, Simona. *Příprava nanovlákných vrstev pomocí electrospinningu*. Brno-Řečkovice, 2012.
- [12] *Sborník příspěvků zahajovací konference projektu Rozvoj profesních kompetencí učitelů fyziky základních a středních škol v Olomouckém kraji II: Olomouc 2013*. Vyd. 1. V Ostravě: Repronis, 2013, 83 s. ISBN 978-80-7329-370-3.
- [13] ZHAO, Shujing. *CORE-SHELL NANOFIBER ASSEMBLIES CONTAINING IONIC SALTS*. University of Akron, USA, 2013.
- [14] Bicomponent fiber. *Nonwovens tools* [online]. Greenville, USA, 2015 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.nonwoventools.com/2013/01/02/bicomponent-fiber/>
- [15] FORWARD, Keith M., Alexander FLORES a Gregory C. RUTLEDGE. Production of core/shell fibers by electrospinning from a free surface. *Chemical Engineering Science* [online]. 2013, 2015-11-22, **104**: 250-259 [cit. 2015-11-22]. DOI: 10.1016/j.ces.2013.09.002. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250913006155>

[16] VODSEĎÁLKOVÁ, Kateřina. *Koaxiální elektrostatické zvlákňování*. Liberec, 2010.

[17] XI, Peng, Lei XIA, Bo-wen CHENG, Xing-hai ZHOU, Wei XU a Yu-xia LIANG. Hollow carbon microfibres fabricated using coaxial centrifugal spinning. *Micro & Nano Letters* [online]. 2016, **11**(2), 74-76 [cit. 2016-05-03]. DOI: 10.1049/mnl.2015.0346. ISSN 1750-0443. Dostupné také z: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2015.0346>

[18] WEITZ, R. T., et al. Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning. *Nano letters*, 2008, 8.4: 1187-1191.